



Préparation à la caractérisation in-situ de la matière organique cométaire par spectrométrie de masse : application à l'instrument COSIMA

Léna Le Roy

► To cite this version:

Léna Le Roy. Préparation à la caractérisation in-situ de la matière organique cométaire par spectrométrie de masse : application à l'instrument COSIMA. Autre. Université d'Orléans, 2011. Français. NNT : . tel-00763072

HAL Id: tel-00763072

<https://theses.hal.science/tel-00763072>

Submitted on 10 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

THÈSE présentée par :
Léna Le Roy

Soutenue le **19 décembre 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline : chimie physique

**Préparation à la caractérisation in-situ de la
matière organique cométaire par
spectrométrie de masse : application à
l'instrument COSIMA**

THÈSE dirigée par :

Gilles POULET
Hervé COTTIN

Professeur, Université d'Orléans
Professeur, UPEC

RAPPORTEURS :

Cécile ENGRAND
Kathrin ALTWEGG

Chargée de recherche, CSNSM
Professeur, Université de Bern

JURY:

Gilles POULET
Hervé COTTIN
Cécile ENGRAND
Kathrin ALTWEGG
Roland THISSEN
Anny-Chantal LEVASSEUR-REGOURD
Francis ROCARD

Professeur, Université d'Orléans
Professeur, UPEC
Chargée de recherche, CSNSM
Professeur, Université de Bern
Chargé de recherche, IPAG
Professeur, UPMC
Astrophysicien, CNES

Remerciements

Ecrire ses remerciements devrait être un soulagement, un moment plutôt joyeux pour n'importe quel thésard, cela signifie que l'on a finalement soutenu, qu'on a fini de passer des nuits avec seulement 3 heures de sommeil pour finir de rédiger et/ou de corriger son manuscrit et pourtant...Ces quelques pages n'ont pas été les plus simples à écrire.

Je voudrais tout d'abord remercier le CNES (Centre National des Etudes Spatiales) et la région Centre d'avoir financé ces travaux de thèse et de m'avoir donnée l'opportunité de participer aux JC². Ces journées ont toujours été très intéressantes autant humainement que scientifiquement.

Cette thèse a été effectuée au sein de deux laboratoires : le LPC2E et le LISA. J'ai été très bien encadrée tout au long de ces trois années ! Je n'ai pas eu moins de 5 encadrants :

Merci tout particulièrement à Christelle Briois pour la confiance, la liberté qu'elle m'a accordée et pour sa disponibilité au quotidien, à Laurent Thirkell pour l'aide et les discussions techniques autour la spectrométrie de masse, à Gilles Poulet pour ses remarques toujours pertinentes et pour son sens de l'humour inégalable. Egalement un grand merci à Nicolas Fray pour ses conseils toujours forts utiles depuis le M2, pour sa grande disponibilité et de m'avoir accueillie dans son bureau durant les dernières semaines de la rédaction de ce manuscrit. Enfin merci à Hervé Cottin qui depuis la L3 m'a encadré sur tous les stages que j'ai effectuée. Merci pour sa patience parfois mise à rude épreuve, pour avoir toujours su me faire confiance, pour m'avoir toujours poussée à publier mes résultats et m'avoir donnée l'opportunité de les présenter en congrès. Merci à vous tous pour la relecture méticuleuse de chacun de mes chapitres et Merci de m'avoir fait évoluer pendant ces trois années.

Je tiens particulièrement à remercier Cécile Engrand et Kathrin Altwegg d'avoir accepté d'être mes rapporteurs, étant consciente de la lourde charge de travail que représente la relecture de ce manuscrit dans le laps de temps imparti. Je remercie également Roland Thissen, Francis Rocard, Anny-Chantal Levasseur-Regourd d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse malgré leurs emplois du temps chargés, et également pour l'intérêt qu'ils ont portés à mon travail et pour toutes leurs remarques constructives.

Durant ces trois années, j'ai passé de nombreuses heures à mesurer ou tenter de mesurer des spectres de masse, à découper, nettoyer et encore re-nettoyer des cibles en or, à boulonner et déboulonner la rampe à gaz, à chercher des fuites dans celle-ci, ou alors simplement à essayer d'ouvrir le robinet du tank d'azote liquide...

Je voudrais donc remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée :

Bien sûr encore merci à Christelle, Laurent et Nico. Mais, également merci à Daniel, qui durant les premier mois de ma thèse, a toujours pris le temps de venir me donner un coup de main avec le TOF-SIMS, aux stagiaires de Christelle : Frédéric, Sébastien pour m'avoir aidée à compléter la bibliothèque de spectres, à Giacomo pour avoir pris la suite de mes manip sur OREGOC, à

Amierouche pour le programme convertissant rapidement les spectres « normaux » format spc en spectres « bâton » format txt même si je n'ai pas vraiment eu le temps de l'utiliser...

Un grand merci à Christophe et Valery pour le temps qu'ils m'ont consacré pour la préparation de mes enseignements. Merci à Marie-Andrée, pour toute l'aide apportée durant ces semaines de TP.

Je n'ai tout de même pas passé ces trois années enfermée dans une salle de manip !

Merci à tous les membres du LPC2E et aux membres du GPCOS et associés, pour les bons moments passés aux labos, en conf ou en dehors : Merci à Christophe et Amierouche pour les restos à Orléans, Merci pour la bonne ambiance régnant au labo, merci à Yves, Marie-Claire pour m'avoir accueillie temporairement dans son bureau, François, Patrice, Cyril, Antoine, Robert, Murielle et Marc. Merci pour l'organisation toujours parfaite ;) des Noël et pique-niques du gpcos ! Merci à Audrey, Jamila, Cyrielle, Caro et son p'tit chef, Pascaline, Mégane, Olivier, Nicolas, Kafila, Coralie, Fred, Manu, Yuan, Fernando pour la bonne humeur au quotidien, les parties de bang, les charlottes aux fraises, les virées gourmandes (ou pas) vers Créteil soleil les midis et pour les soirées !

Et enfin Merci aux personnes qui tourneront les pages suivantes et qui ne se contenteront pas de lire les remerciements et le résumé...

Préparation à la caractérisation in-situ de la matière organique cométaire par spectrométrie de masse : application à l'instrument COSIMA

Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'expérience de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA, se trouvant à bord de la mission européenne cométaire Rosetta. Cet instrument a pour vocation de collecter puis de mesurer la nature chimique des grains de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. L'objectif de ma thèse est de préparer et de faciliter l'interprétation des spectres de masse de COSIMA, et plus particulièrement de leur composante organique réfractaire. Pour cela, à partir d'un instrument de laboratoire présentant des caractéristiques instrumentales similaires à COSIMA, les spectres de masse de deux familles de composés purs (hétérocycles azotés et acides carboxyliques) ont été mesurés. Ces données ont été qualifiées en tant que spectres de masse de référence utilisables par l'équipe COSIMA. Cette base de données est le point de départ de la recherche de marqueurs permettant la distinction des molécules constituées d'atomes particuliers. Deux marqueurs ont été trouvés. Néanmoins ils sont à manipuler avec prudence compte tenu des biais pouvant être induits par la présence de minéraux au sein des grains ou de contaminants sur les cibles d'analyse. L'analyse d'analogues de la matière organique cométaire a également été effectuée. Il en ressort que les mesures réalisées avec COSIMA peuvent présenter des biais importants. L'identification des polymères de HCN en est d'ailleurs compromise. Toutefois, l'analyse d'un grain de la météorite de Murchison montre que la distinction entre les composantes minérale et organique est facilement réalisable. De plus, les signatures de composés clés comme l'hexaméthylènetétramine ou le polyoxyméthylène (POM) sont clairement identifiables dans le mode positif de l'instrument. Le POM étant thermiquement instable, une étude cinétique de sa dégradation thermique a été réalisée en vue de contraindre la stratégie opérationnelle à adopter pour sa détection. Pour maximiser les chances de le détecter dans les grains cométaires, les analyses par COSIMA doivent être effectuées dans les quinze jours après la collecte des grains.

Mots clés : Comète, Exobiologie, Matière Organique, Mission Rosetta, Cosima, Planétologie, Spectrométrie de masse

Preparation of the cometary organic matter characterization by mass spectrometry-application to the COSIMA experiment

Abstract:

This thesis has been prepared in the frame of the time of flight secondary ions mass spectrometry experiment called COSIMA on board the ESA cometary Rosetta mission. This instrument will collect and measure the chemical nature of the grains of the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. The aim of my thesis is to prepare and facilitate the interpretation of mass spectra of COSIMA, especially their refractory organic component. Therefore, the mass spectra of two families of pure compounds (nitrogen heterocycles and carboxylic acids) have been measured with a laboratory instrument with instrumental characteristics similar to those of COSIMA. We have established that those data can be considered as reference mass spectra to be used by the COSIMA team. This database has been a starting point for the search for markers to distinguish molecules composed of specific atoms. Two markers have been found. Nevertheless they should be handled with caution because of bias that can be induced by the presence of minerals in grains or contaminants on the targets. Cometary organic matter analogs have also been analyzed. These measurements show that the spectra collected with COSIMA can have significant biases. Identification of HCN polymers is compromised. However, the analysis of a grain from the Murchison meteorite shows that the distinction between inorganic and organic compounds is feasible. In addition, the signatures of key compounds such as hexamethylenetetramine or polyoxymethylene (POM) are clearly identifiable in the positive mode of the instrument. Since the POM is thermally unstable, a kinetic study of its thermal degradation has been carried out to constrain the operational strategy to be adopted for its detection. To maximize the chances to detect it in the cometary grains, analyses by COSIMA must be made within fifteen days after the collection of grains.

Mots clés : Comet, Exobiology, Organic Matter, Rosetta mission, Cosima, Planetology, Mass spectrometry

TABLES DES MATIÈRES

PRÉAMBULE	13
------------------------	-----------

CHAPITRE 1 : LES COMÈTES	15
---------------------------------------	-----------

1.1 GENERALITES	15
1.1.1 <i>Origine et réservoirs</i>	<i>15</i>
1.1.1.a Origine	15
1.1.1.b Réservoirs	16
1.1.2 <i>Les orbites cométaires.....</i>	<i>18</i>
1.1.3 <i>Les différentes familles de comètes.....</i>	<i>19</i>
1.1.4 <i>Lieu de formation des comètes.....</i>	<i>20</i>
1.1.5 <i>Structure des comètes</i>	<i>21</i>
1.1.5.a Noyaux cométaires.....	22
1.1.5.b Coma, queues de poussières et d'ions, nuage d'hydrogène	25
1.1.6 <i>Intérêts d'étude</i>	<i>26</i>
1.2 COMPOSITION CHIMIQUE DES COMETES	27
1.2.1 <i>Téledétection</i>	<i>27</i>
1.2.1.a La composante gazeuse.....	27
1.2.1.b La composante solide	30
1.2.2 <i>Missions In situ</i>	<i>31</i>
1.2.3 <i>Mission avec retour d'échantillon</i>	<i>31</i>
1.2.4 <i>Simulations en laboratoire</i>	<i>36</i>
1.3 CONCLUSION.....	37

CHAPITRE 2 : SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET DÉTECTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE SYSTÈME SOLAIRE : CAS DE L'EXPÉRIENCE

COSIMA/MISSION ROSETTA.....	39
------------------------------------	-----------

2.1 LES DIFFERENTS TYPES DE SPECTROMETRIE DE MASSE AU SOL ET DANS L'ESPACE.....	40
2.1.1 <i>Structure d'un appareillage de spectrométrie de masse.....</i>	<i>42</i>
2.1.1.a Le système d'introduction.....	42
2.1.1.b Les sources d'ionisation	42
2.1.1.c Analyseurs en masse.....	52

2.1.1.d Les détecteurs	62
2.1.1.e Traitement du signal.....	64
2.1.1.f Limitations liées à la résolution.....	64
2.1.2 <i>Spectrométrie de masse et exploration du système solaire</i>	66
2.1.2.a Missions non cométaires.....	66
2.1.2.b Missions cométaires.....	69
2.2 LA MISSION ROSETTA	74
2.2.1 <i>Objectifs scientifiques</i>	74
2.2.2 <i>La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko</i>	76
2.2.3 <i>Description des instruments à bord de la sonde</i>	77
2.2.4 <i>L'expérience COSIMA</i>	81
2.3 CONCLUSION	84

CHAPITRE 3 : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

.....	85
3.1 TOF SIMS	85
3.1.1 <i>Modèle de Laboratoire de COSIMA (TOF-SIMS du LPC2E)</i>	85
3.1.1.a Agencement général	86
3.1.1.b Principe.....	90
3.1.1.c Mode statique et dynamique en SIMS	97
3.1.1.d Contamination.....	97
3.1.2 <i>Modèle de référence de COSIMA (RM)</i>	98
3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	99
3.2.1 <i>Les cibles</i>	99
3.2.2 <i>Méthodes de dépôts</i>	102
3.2.2.a Méthodes de dépôts « simples »	103
3.2.2.b. Le canon à poussières	104
3.3 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL « OREGOC »	106
3.3.1 <i>Agencement général</i>	107
3.3.2 <i>L'analyse chimique in-situ de l'échantillon</i>	109
3.3.3 <i>Principe des protocoles de synthèse d'analogues de matière organique cométaire</i>	109
3.4 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ORGANIQUES ANALYSES EN TOF-SIMS	111
3.4.1 <i>Les échantillons commerciaux</i>	111
3.4.2 <i>Les analogues de matière organique cométaire</i>	111
3.4.2.a Les polymères de HCN.....	112
3.4.2.b Le polyoxyméthylène	113

3.4.2.c Analogie de résidu organique cométaire	114
3.4.2.d Grain de la météorite Murchison	114
3.5 OUTILS D'AIDE A L'INTERPRETATION DES SPECTRES	114
3.5.1 Le Logiciel TOF-LPCE	114
3.5.2 Mise en évidence de motifs répétitifs dans les spectres de masse.....	116

CHAPITRE 4 : BASE DE DONNÉES DE SPECTRES DE MASSE DE RÉFÉRENCE ET RECHERCHE DE MARQUEURS SPÉCIFIQUES..... 117

4.1 CONSTITUTION DE LA BASE DE DONNEES DE MOLECULES DE REFERENCE	118
4.1.1 Molécules organiques ciblées.....	118
4.1.2 Recherche de signatures spécifiques des composés organiques purs.....	122
4.1.2.a Spectres d'un « blanc » caractéristique	124
4.1.2.b Spectres du groupe des hétérocycles azotés	126
4.1.2.c Spectres du groupe de molécules constituées d'atome de C, H et O	134
4.1.2.d Conclusion	148
4.2 REPRESENTATIVITE DES SPECTRES MESURES AU LPC2E.....	149
4.2.1 Représentativité du TOF SIMS du LPC2E.....	149
4.2.1.a Comparaison des spectres positifs	150
4.2.1.b Comparaison des spectres négatifs.....	152
4.2.1.c Conclusion.....	153
4.2.2 Représentativité de la méthode de dépôt des molécules organiques.....	154
4.2.2.a Comparaison des spectres positifs	154
4.2.2.b Comparaison des spectres négatifs.....	156
4.2.2.c Conclusion.....	157
4.3 EXPLOITATION DE LA BASE DE DONNEES	157
4.3.1 Identification de molécules présentes dans l'échantillon à partir de signatures spécifiques : problème d'interférences en masse : Le cas des isomères	159
4.3.1.a Comparaison des spectres de masse positifs de la cytosine et de l'isocytosine.....	160
4.3.1.b Comparaison des spectres de masse négatifs de la cytosine et de l'isocytosine	163
4.3.1.c Conclusion.....	165
4.3.2 Recherche d'indicateurs pour distinguer les différentes familles de composés analysés	166
4.3.2.a Indicateurs pour les spectres positifs.....	166
4.3.2.b Indicateurs pour les spectres négatifs.....	170
4.4 CONCLUSION.....	172

CHAPITRE 5 : ANALYSE DE MÉLANGES REPRÉSENTATIFS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE COMÉTAIRE 175

5.1 METHODOLOGIE POUR L'ETUDE DE MELANGES ORGANIQUES	175
5.1.1 <i>La démarche suivie</i>	<i>176</i>
5.1.2 <i>Cas pratique.....</i>	<i>177</i>
5.2 CARACTERISATION DES POLYMERES DE HCN	186
5.2.1 <i>Pourquoi étudier les polymères de HCN</i>	<i>187</i>
5.2.2. <i>Microanalyse élémentaire</i>	<i>188</i>
5.2.3 <i>Résultats de l'analyse en TOF-SIMS des polymères de HCN.....</i>	<i>188</i>
5.2.3.a <i>Spectre dans le mode positif de l'instrument</i>	<i>188</i>
5.2.3.b <i>Spectre de masse dans le mode négatif de l'instrument.....</i>	<i>195</i>
5.2.4 <i>Comparaison avec la technique Orbitrap.....</i>	<i>198</i>
5.2.4.a <i>Différences entre les deux analyses</i>	<i>199</i>
5.2.4.b <i>Caractérisation des polymères de HCN avec Orbitrap.....</i>	<i>200</i>
5.2.4.c <i>Comparaison des résultats obtenus avec les deux techniques de spectrométrie de masse employées</i>	<i>201</i>
5.2.5 <i>Conclusion.....</i>	<i>202</i>
5.3 ANALYSE DU RESIDU ORGANIQUE SYNTHETISE AVEC OREGOC.....	203
5.3.1 <i>Spectre de masse d'ions positifs.....</i>	<i>203</i>
5.3.2 <i>Spectre de masse d'ions négatifs</i>	<i>210</i>
5.4.3. <i>Analyse de l'échantillon par IRTF.....</i>	<i>212</i>
5.4.4 <i>Conclusion.....</i>	<i>214</i>
5.4 ANALYSE DE COMPOSES ORGANIQUES CONTENUS DANS UNE MATRICE MINERALE : ETUDE D'UN GRAIN DE LA METEORITE MURCHISON	215
5.4.1 <i>Récapitulatif des analyses antérieures effectuées sur la météorite de Murchison</i>	<i>215</i>
5.4.2 <i>Analyse par TOF-SIMS de l'échantillon de Murchison</i>	<i>217</i>
5.4.2.a <i>Etude du Spectre de masse d'ions positifs de l'échantillon</i>	<i>218</i>
5.4.2.b <i>Spectre de masse en mode négatif</i>	<i>226</i>
5.4.2.d <i>Conclusion</i>	<i>229</i>
5.5 CONCLUSION.....	230

CHAPITRE 6 : SUR LA POSSIBLE DÉTECTION DU POLYOXYMÉTHYLÈNE AVEC COSIMA 231

6.1 PROBLÉMATIQUE SUR LA DÉTECTION DU POM PAR UN INSTRUMENT DE TYPE COSIMA.....	232
6.2 INSTRUMENTS ET MÉTHODES.....	235
6.2.1 <i>Techniques utilisées.....</i>	<i>235</i>
6.2.2 <i>Echantillons</i>	<i>235</i>
6.3.1 <i>Spectre dans le mode positif de l'instrument</i>	<i>240</i>
6.3.2 <i>Spectre dans le mode négatif de l'instrument.....</i>	<i>242</i>
6.4 STRATÉGIE POUR DÉTECTER DU POM DANS DES SPECTRES DE MÉLANGES COMPLEXES	243
6.5 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU POM	247
6.6 CONCLUSION.....	253

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 255

BIBLIOGRAPHIE 259

ANNEXE I : SPECTRES DE MASSE D'IONS POSITIFS ET NÉGATIFS DE TOUS LES COMPOSÉS ANALYSÉS 273

ANNEXE II : PUBLICATION LIÉE À CE TRAVAIL..... 401

Préambule

Les comètes sont les petits corps les plus primitifs du système solaire et auraient pu amener sur la Terre primitive l'eau et les composés organiques nécessaires à l'apparition de la vie. L'étude des comètes nous apporte également des contraintes sur les conditions physico-chimiques régnant dans le disque protoplanétaire lors de la formation du système solaire. L'analyse de la composition chimique des noyaux cométaires revêt donc un intérêt notable en planétologie et en exobiologie.

La nature des molécules organiques réfractaires présentes dans les noyaux cométaires demeure incertaine et n'est accessible par télédétection depuis le sol et l'orbite terrestre que de manière marginale. Les missions in-situ se révèlent donc nécessaires pour la caractérisation de la matière carbonée cométaire en phase solide.

Ce travail de thèse s'inscrit justement dans le cadre de la mission européenne Rosetta qui étudiera la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/CG) à partir de 2014. Rosetta est la mission la plus ambitieuse envoyée à ce jour à la rencontre d'une comète. Pour la première fois, une sonde sera mise en orbite autour d'un noyau cométaire pour suivre son évolution lors de son orbite autour du soleil et un lander atterrira à la surface du noyau pour y effectuer des analyses.

A bord de l'orbiteur se trouve une expérience de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA (Cometary Secondary Ion Mass Analyser), à laquelle participent le LISA et le LPC2E. Les objectifs principaux de cet instrument sont les analyses élémentaires, moléculaires et isotopiques des grains cométaires éjectés lors de la sublimation des glaces du noyau de 67P/CG.

L'objectif de mon travail de thèse est de préparer et de faciliter l'interprétation des spectres de masse que mesurera cet instrument à partir de 2014 et plus particulièrement de leur composante organique.

Les chapitres 1 et 2 consistent en une introduction générale sur les comètes et les différentes techniques de spectrométrie de masse, notamment celles utilisées dans le cadre de missions spatiales. Les méthodes et dispositifs expérimentaux utilisés durant ce travail de thèse et plus particulièrement le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol

situé à Orléans et ayant des caractéristiques similaires à COSIMA seront exposés dans le chapitre 3.

Dans les chapitres 4, 5 et 6 sont développés l'ensemble des résultats obtenus durant ce travail de thèse. Le chapitre 4 est consacré à la qualification des spectres de masses mesurés par l'instrument d'Orléans en vue de leur utilisation par l'ensemble de l'équipe COSIMA à partir de 2014. L'établissement d'une bibliothèque de spectres de masse de références mais aussi la recherche de marqueurs spécifiques permettant de distinguer des familles de molécules sont aussi présentés dans le chapitre 4. Le chapitre 5 traite de l'analyse d'analogues de matière organique cométaires. Enfin, le chapitre 6 est dédié à un cas spécifique : le polyoxyméthylène. La meilleure stratégie possible à adopter pour détecter ce composé grâce à COSIMA, y est exposée. Ce dernier chapitre est la traduction d'un article soumis au journal Planetary and Space Science. Quelques perspectives à ce travail sont énoncées en conclusion de ce manuscrit.

Chapitre 1 : Les comètes

1.1 Généralités

1.1.1 Origine et réservoirs

1.1.1.a Origine

Le système solaire s'est formé il y a 4,6 milliards d'années lors de l'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire sur lui-même. Cette contraction a mené à la formation du Soleil, des planètes telluriques et des astéroïdes à des distances inférieures à 3 UA du Soleil, et au-delà aux géantes gazeuses et aux petits corps glacés (comètes, objets trans-neptuniens). Les comètes et les astéroïdes sont les résidus de la formation du système solaire, ce sont les planétésimaux qui ne se sont pas agglomérés pour former les planètes.

Longtemps, les comètes ont simplement été considérées comme des boules de neige sales (Whipple, 1950), résultant de l'agrégation de grains et de gaz du matériau pré-solaire à grandes distances héliocentriques. Depuis la fin des années 80, de nouveaux scénarios sont avancés pour expliquer leur formation. Donn et al. (1986) et Weissman (1986) ont proposé respectivement les modèles « fluffy aggregates » et « primordial rubble pile ». Ces deux modèles sont basés sur l'agrégation de planétésimaux glacés à faible vitesse. Gombosi et Houpis (1986) ont eux suggéré que les comètes seraient constituées de blocs poreux avec la composition des astéroïdes de la ceinture extérieure, liés ensemble par un conglomérat de glace. L'hypothèse actuellement admise est qu'elles résulteraient de l'accrétion de petits planétésimaux glacés à faible vitesse et liés par des forces de cohésion très faibles (Weissman, 1986). Ceci a été appuyé par les observations de l'activité irrégulière à la surface des comètes mais aussi par le phénomène de fragmentation de noyaux des comètes C/1999 S4 (LINEAR) et D/1993 F2 (Shoemaker –Levy).

Néanmoins, la nature des éléments qui les composent est toujours discutée. Trois théories sont avancées :

- Soit les grains qui constituent les planétésimaux proviendraient du matériau originel ayant formé le système solaire. Ils n'auraient subi aucune altération chimique depuis leur incorporation dans les comètes, ni de mélange amenant des grains altérés par leur proximité avec l'étoile naissante vers la zone de formation des comètes. (Greenberg, 1982; Greenberg, 1998).
- Soit la formation de la nébuleuse solaire a été un processus suffisamment énergétique pour que les molécules pré-solaires soient complètement altérées et que tout le matériel soit homogénéisé (Lewis, 1972; Lunine et al., 1991).
- Soit un modèle intermédiaire où les phénomènes de mélange entre matière primordiale et altérée ont une efficacité variable (Chick & Cassen, 1997; Fegley, 1999).

1.1.1.b Réservoirs

Les comètes sont principalement contenues dans les réservoirs suivants (Figure 1) :

Le premier réservoir se trouve dans la région trans-neptunienne (i.e. au-delà de l'orbite de Neptune) entre 30 à 150 UA¹ du Soleil environ : c'est le disque épars ou « scattered disk ». La région trans-neptunienne contient deux populations d'objets : ceux provenant du disque épars et ceux provenant de la ceinture de Kuiper, longtemps considérée comme réservoir de comètes (Morbidelli, 2008).

La distinction entre ces deux populations varie en fonction des auteurs et des critères utilisés. Je considère ici, comme Morbidelli (2008), que le disque épars est défini comme la région qui contient des corps ayant croisé Neptune dans le périmètre du rayon de Hills² au moins une fois depuis que le système solaire s'est formé, supposant aucune modification majeure de l'orbite de Neptune. De même, Morbidelli (2008) définit la ceinture de Kuiper comme étant la région contenant des objets dont les orbites ne sont pas perturbées par Neptune. Certains résultats (Morbidelli, 2008) ont suggéré que le disque épars était alimenté par un flux continu d'objets s'échappant de la ceinture de Kuiper. En effet, les corps qui

¹ Une Unité Astronomique (UA) correspond à la distance Terre-Soleil, soit $1,5 \cdot 10^8$ km.

² Dans ce cas, le rayon de Hills correspond à la zone où Neptune est capable de satelliser une comète autour de son orbite. Il est donné par la formule suivante $R_H = a_p(m_p/3)^{1/3}$ où m_p est la masse de la planète relative à la masse du soleil et a_p le demi-axe majeur de la planète.

sortent de la ceinture de Kuiper et dont le périhélie devient inférieur à 35 UA, peuvent entrer dans le disque épars, s'ils ne subissent pas de résonance vis-à-vis de Neptune (Morbidelli, 2008). Néanmoins, si le disque épars était approvisionné par la ceinture de Kuiper, le nombre d'objets présents dans celle-ci serait beaucoup plus important que dans celui du disque épars (Morbidelli, 2008). Or Trujillo et al. (2001) ont montré que les populations contenues dans le disque épars et dans la ceinture de Kuiper étaient à peu près identiques ce qui invalide l'hypothèse précédente. Le disque épars est donc l'un des deux réservoirs principaux de comètes.

Le second réservoir, de forme sphérique, se situe aux confins du système solaire (de 20 000 à 150 000 UA du Soleil). Il s'agit du nuage d'Oort. Il comporterait 10^{12} comètes. Ce nuage a été décrit pour la première fois dans les années 1950 par Jan Oort, astronome néerlandais. En étudiant les trajectoires d'une vingtaine de comète à longue période, Oort en a déduit l'existence d'un réservoir situé entre 20 000 à 150 000 UA. Dans les années 1970, les travaux de Marsden (1977) sur 195 comètes ont attesté de l'existence de ce réservoir.

De nouveaux objets, présentant une activité cométaire (Hsieh & Jewitt, 2006), ont été récemment découvert dans la ceinture principale d'astéroïdes, située entre 2 et 3,5 UA. Actuellement, six objets ont été identifiés (133P/Elst-Pizarro, 238P/Read, 176P/Linear, P/2008 R1, P/2010 A2, P/2010 R2) (Bertini, 2011). Hsieh (2009) estime qu'il pourrait y avoir près de 4200 comètes dans toute la ceinture principale d'astéroïdes. Celle-ci pourrait donc être considérée comme le troisième réservoir de comètes. Néanmoins, étant donné le faible nombre d'objets détectés, l'existence réelle de ce réservoir reste à confirmer.

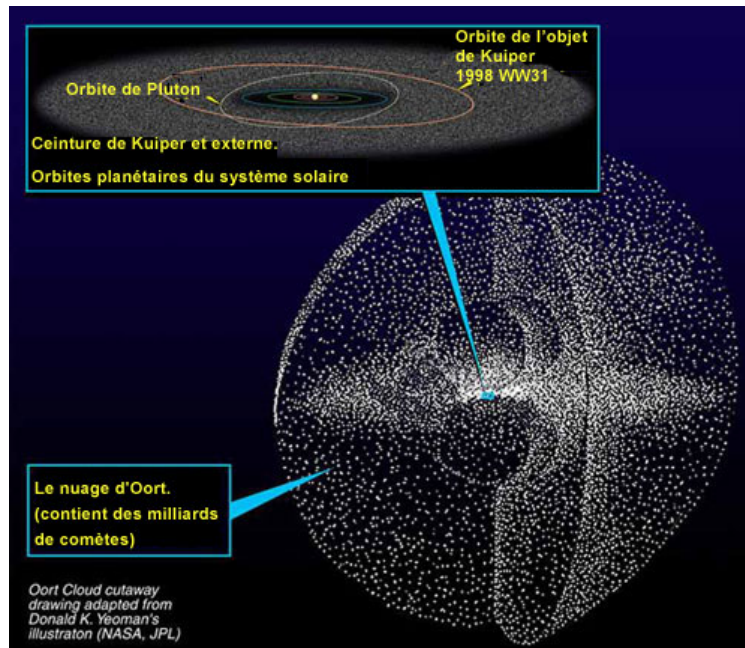


Figure 1: Représentation graphique du nuage d'Oort et de la ceinture de Kuiper

1.1.2 Les orbites cométaires

Comme tous corps du système solaire, les comètes orbitent autour du Soleil. Leurs trajectoires peuvent être caractérisées par plusieurs paramètres (Figure 2) tels que l'excentricité, e , ou l'inclinaison, i , correspondant respectivement à la forme de l'orbite (orbite circulaire pour $e=0$, orbite elliptique pour $e<1$, orbite parabolique pour $e=1$ et orbite hyperbolique pour $e>1$) et à l'angle entre le plan de l'écliptique et le plan de l'orbite.

Le point de leur orbite le plus proche du Soleil est appelé périhélie, le plus éloigné est nommé aphélie. La longitude du nœud ascendant, Ω , et l'argument du périhélie, ω , sont deux autres grandeurs qui permettent de déterminer la trajectoire des comètes. Ω , est l'angle entre la droite passant par le soleil et le nœud ascendant. Le nœud ascendant étant le premier point où la trajectoire de la comète coupe le plan de l'écliptique. ω correspond à l'angle entre la direction du périhélie et de la ligne des nœuds ascendant et descendant avec la direction du point vernal³. Le dernier paramètre permettant de caractériser l'orbite d'une

³ Point où se croise le plan de l'écliptique et l'équateur céleste. L'équateur céleste étant l'équateur d'une sphère de rayon quelconque dont la Terre est le centre. Il existe deux points pouvant correspondre à cette définition. Le point vernal correspond au nœud ascendant, c'est-à-dire au point où l'on passe de l'hémisphère sud à l'hémisphère nord ou alors au point où le soleil coupe l'équateur céleste à l'équinoxe de printemps. C'est un point immatériel qui sert d'origine aux coordonnées équatoriales et écliptiques (Savoie, 2006).

comète est la position de celle-ci sur son orbite à un instant t . Il est nécessaire de la connaître afin de calculer sa position à tout autre instant. Il est notamment déterminé grâce la connaissance de l'instant du passage au périhélie.

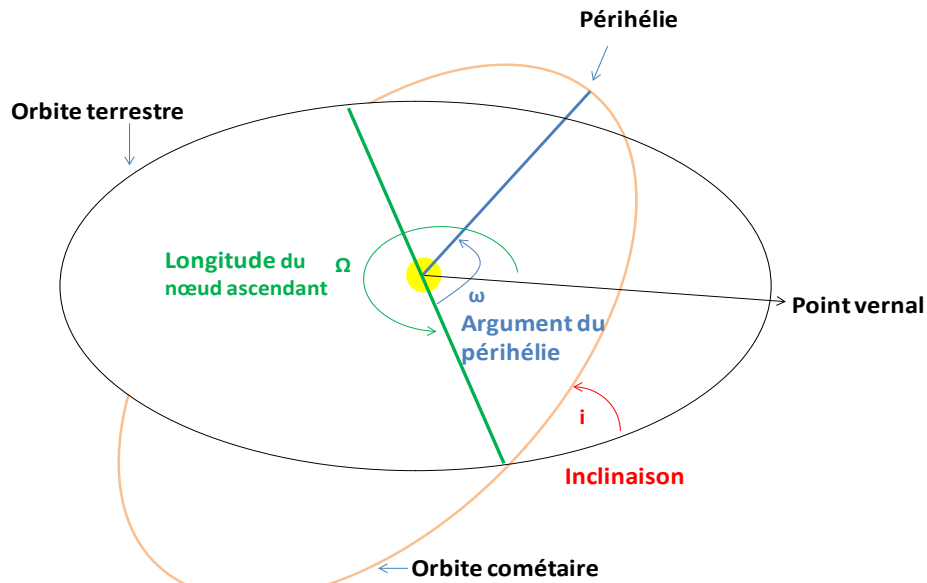


Figure 2 : Caractéristiques orbitales des comètes

Alors que les planètes et la majorité des astéroïdes ont des orbites quasi circulaires (e proche de 0), les orbites cométaires ont pour particularité d'avoir des excentricités importantes. Celle de Hale-Bopp est de 0.995.

Les planètes et astéroïdes ont leurs orbites pratiquement confinées dans un même plan, le plan de l'écliptique. Ce n'est pas le cas des comètes dont les orbites sont inclinées à peu près aléatoirement par rapport au plan de l'écliptique.

1P/Halley et 55P/Tempel-Tuttle ont respectivement des inclinaisons de $162,24^\circ$ et $162,49^\circ$. Ces inclinaisons supérieures à 90° conduisent à des orbites rétrogrades.

1.1.3 Les différentes familles de comètes

Les comètes sont généralement classées en trois familles en fonction de leurs caractéristiques orbitales ou du paramètre de Tisserand⁴ (Eq 1.1).

$$T_j = \frac{a_j}{a} + 2 \cos i \sqrt{\frac{a}{a_j} (1 - e^2)} \quad (1.1)$$

⁴ Le paramètre de Tisserand est un indicateur dynamique séparant notamment les différentes classes de comètes. Ce paramètre est une approximation de la constante de Jacobi, laquelle est une constante associée à la dynamique d'un petit corps dans le cadre d'un problème de trois corps restreint et circulaire.

Avec a_J le demi-grand axe de Jupiter (distance moyenne de Jupiter par rapport au Soleil, soit 5,2 UA) ; a de demi-grand axe de l'orbite de la comète ; e son excentricité et i son inclinaison.

Les comètes ayant des périodes supérieures à 200 ans et des inclinaisons aléatoires par rapport au plan de l'écliptique proviennent du nuage de Oort et sont appelées « comètes à longues périodes ». La valeur de leur paramètre de Tisserand est inférieure à 2.

Celles qui ont une période inférieure à 20 ans et une inclinaison orbitale faible (inférieure à 20°) proviennent du disque épars et sont appelées « comètes à courtes périodes » ou « comète de la famille de Jupiter (JFC) ». La valeur de leur paramètre de Tisserand est comprise entre 2 et 3.

Les comètes provenant du nuage de Oort peuvent voir leur période diminuer et devenir inférieure à 200 ans suite à l'interaction gravitationnelle avec les planètes du système solaire, notamment avec Jupiter. Elles sont communément appelées « comètes de la famille de Halley ». La valeur de leur paramètre de Tisserand reste toutefois inférieure à 2.

En 2006, une nouvelle classe de comète a été introduite par Hsieh and Jewitt (2006). Il s'agit des comètes de la ceinture principale ou « Main Belt Comet » (MBC). Ce sont des petits corps présentant une activité cométaire, à savoir des queues de poussières, mais qui ont les mêmes caractéristiques dynamiques que les astéroïdes de la ceinture principale. La valeur de leur paramètre de Tisserand est, comme pour les astéroïdes, supérieure à 3. La frontière entre les astéroïdes et les comètes n'est donc pas forcément aussi claire qu'escompté.

1.1.4 Lieu de formation des comètes

Chacune de ces familles de comètes se serait formée dans des régions différentes. Les comètes contenues dans le nuage de Oort auraient vu le jour dans la région de Jupiter-Uranus, celles contenues dans le disque épars dans la région trans-neptunienne (Jewitt et al., 2004) et les MBC dans la ceinture principale d'astéroïdes (Hsieh & Jewitt, 2006).

Les comètes se seraient donc formées à des distances différentes du Soleil et seraient donc issues de zones où les températures ne sont pas similaires : des zones froides pour les comètes du disque épars et des zones plus chaudes pour les comètes du nuage de Oort et

les MBC. Elles auraient pu donc agglomérer des éléments différents et pourraient donc présenter des différences de compositions chimiques.

1.1.5 Structure des comètes

Les comètes sont des petits corps constituées de glaces de composés volatils (principalement d'eau) et de composés organiques mais aussi de poussières minérales. En fonction de leur distance par rapport au Soleil, leurs structures varient très largement. En effet, lorsqu'elles se situent à des distances éloignées (au-delà de 10 UA), elles ne sont constituées que de leur noyau. Tandis qu'en se rapprochant du soleil, leur température de surface augmente entraînant la sublimation des glaces du noyau. Il se crée alors une atmosphère autour de celui-ci appelée coma (Figure 3). La sublimation des glaces du noyau provoque alors l'éjection de grains de poussières et la formation d'une queue de poussières. Le rayonnement ultra-violet (UV) et le vent solaire mènent à la photo-ionisation ou photodissociation des espèces gazeuses de la coma. Une queue d'ions apparaît alors. Le dernier résidu de la photodissociation des molécules ions et radicaux hydrogénés est une enveloppe d'atomes d'hydrogène.

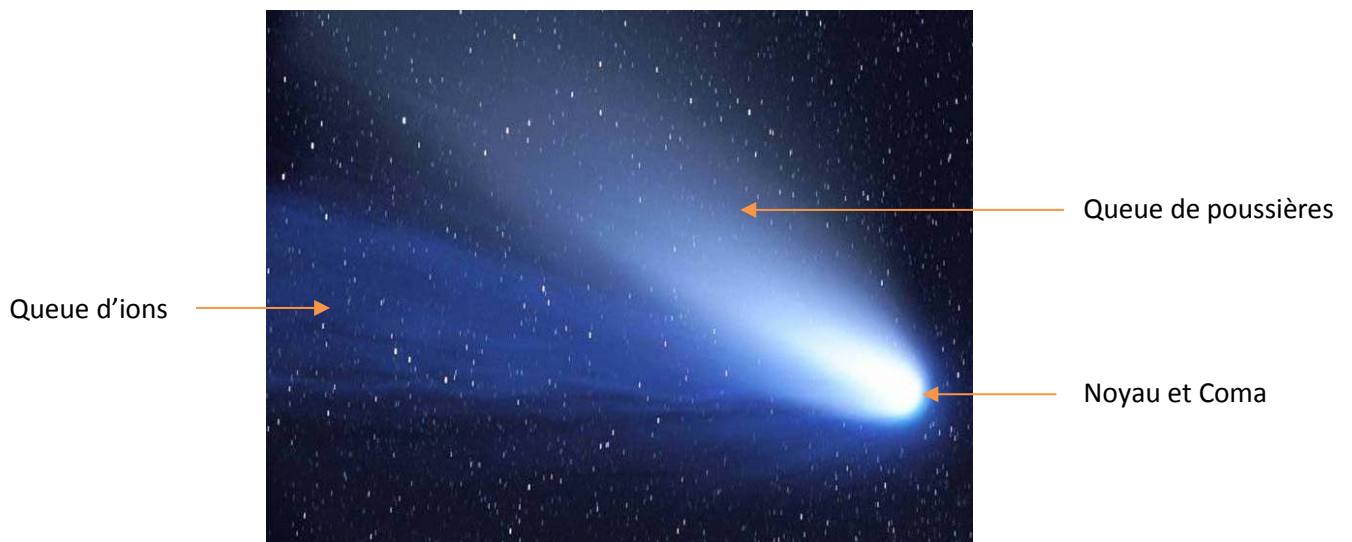


Figure 3: Comète Hale-Bopp à 1 UA du soleil

1.1.5.a Noyaux cométaires

Les noyaux cométaires sont difficilement observables. En effet, à des distances inférieures à 10 UA, leur activité rend l'approche de sondes spatiales dangereuses et les observations par télescopes (basés sur Terre ou sur des satellites) compliquées. Les observations radars par télédétection depuis la Terre sont aussi une source d'informations. Néanmoins, elles ne peuvent être réalisées que si la trajectoire de la comète passe assez proche de la Terre. A ce jour, 6 noyaux cométaires (1P/Halley, 26P/Grigg-Skjellerup, 19P/Borelly, 81P/Wild 2, 9P/Tempel 1 et 103P/Hartley 2) ont été étudiés in situ par des sondes.

Ces mesures ont permis de mieux caractériser certaines propriétés physiques (dimensions, forme, albédo...) de certains de ces noyaux (Tableau 1). Elles ont mis en évidence que ces objets étaient de formes irrégulières et différentes les uns des autres.

Les albédos mesurés par photométrie présentent des valeurs très faibles (inférieures à 0,1), la surface de ces noyaux est donc très sombre. Strazzulla et al. (1991) ont proposé qu'une fine couche de composés organiques, formée suite à l'irradiation des glaces du noyau, soit à l'origine de ce matériau sombre. Ceci a fait évoluer le modèle de Whipple qui proposait que la surface des noyaux cométaires était principalement constituée de glace. Celle-ci n'a d'ailleurs été mise en évidence à la surface des noyaux cométaires qu'avec les observations de la comète 9P/Tempel 1 (mission Deep Impact) (Sunshine et al., 2006).

Il faut noter que les albédos mesurés ne sont pas uniformes sur toute la surface des noyaux : des différences ont été mesurées notamment pour la comète 19P/Borelly (Lamy et al., 2004). Ces surfaces hétérogènes pourraient découler d'impacts de planétésimaux ou bien de la sublimation localisée de certaines espèces (Keller et al., 2004). Les observations, effectuées à partir de télescopes ou de radars, nous ont permis d'étendre notre panel d'études à un plus grand nombre de comètes. Lamy et al. (2004) ont réalisé l'étude de 65 comètes de la famille de Jupiter (JFC) et de 13 comètes provenant du nuage d'Oort. Leurs albédos géométriques⁵ seraient compris entre 0,02 et 0,06 (Lamy et al., 2004). Des mesures

⁵ L'albédo géométrique est défini comme étant le rapport entre l'énergie réfléchie par une surface à angle de phase nul et celle réfléchie par une surface équivalente à réflectivité uniforme quelque soit l'angle de phase. Hanner, M. S., R. H. Giese, K. Weiss and R. Zerull (1981). On the definition of albedo and application to irregular particles. *Astronomy and Astrophysics* 104: 42-46.

radars (Aricebo et Goldstone) sur 9 autres comètes ont élargi un peu la gamme, les albédos géométriques mesurés varieraient entre 0,04 et 0,1 (Harmon et al., 2004). Néanmoins les valeurs d'albédo calculées dépendent des longueurs d'ondes auxquelles ont été effectuées les mesures. Etant réalisées à des longueurs d'ondes différentes, ceci explique les différences dans les gammes d'albédo calculées.



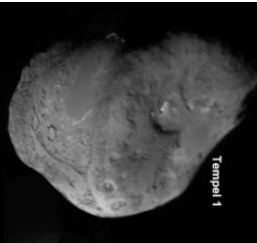


Il est communément accepté de considérer les comètes comme des petits corps poreux. Cependant, les densités massiques sont déterminées de manière indirecte. Elles sont calculées à partir de la masse et du volume du noyau qui sont des paramètres difficilement accessibles. De ce fait, de larges incertitudes entourent ces résultats. Weissman et al. (2004) ont estimé que les densités massiques des noyaux cométaires fluctueraient entre 0,5 et 1,2 g.cm⁻³.

D'après les observations effectuées par Lamy et al. (2004), la taille des noyaux cométaires observés varie de 0,2 à 15 km pour les JFC et de 1,6 à 37 km pour les comètes provenant du nuage de Oort.

La brillance des comètes a aussi été mesurée. Il s'agit du flux de lumière intégré réfléchi par les noyaux cométaires à larges distances héliocentriques quand elles sont actives. La comparaison de leur distribution par rapport aux autres objets du système solaire, mais aussi l'association avec d'autres paramètres comme la taille ou leur orbite, donnent des informations sur l'origine et l'évolution des comètes (Lamy et al., 2004). Ainsi Jewitt and Luu (1990) et Fernandez et al. (2003) ont montré l'impossibilité à différencier les albédos et les couleurs des comètes et des astéroïdes troyens de Jupiter. Cela suggère des similarités dans les compositions de leur couche de surface qui auraient pu être engendrées par un même niveau d'irradiation et d'énergie reçue (Jewitt et al., 2004).

La composition chimique des noyaux cométaires est difficile à contraindre. En effet, elle est généralement déterminée de manière indirecte par les analyses des grains de poussières éjectées et des gaz présents dans la coma. Greenberg (1998) a proposé une estimation de la fraction massiques des différentes composantes du noyau à partir des observations de la coma : 26% seraient des silicates (Si, Fe, Mg...), 23% des molécules organiques réfractaires, 9% des particules carbonées (HAP: hydrocarbures aromatiques polycycliques) et les derniers 42% représenteraient un mélange de molécules volatiles dominé par l'eau.

Tableau 1: Noyaux cométaires photographiés et étudiés lors de missions in situ. Table basée sur Thomas (2009)

Comète	1P/Halley	19P/Borelly	9P/Tempel 1	81P/Wild 2	103P/Hartley 2
Mission	Vega 1&2 et Giotto	Deep space 1	Deep impact et Stardust next	Stardust	EPOXY
Date	06 et 09/03/1986 (Vega 1&2), et 14/03/1986 (Giotto)	22 /09/2001	04 /07/2005 et 14/02/ 2011	2/01/2004	4/11/2010
Distance à la comète lors du survol (km)	8890 et 8030 (Vega 1&2) 596 (Giotto)	2171	~500 (Deep impact) 200 (Stardust next)	234	694
Distance au soleil lors du survol (UA)	0.7923 et 0.8341 (Vega 1&2) 0.89 (Giotto)	1.36	1.5 (Deep impact) 1.55 (Stardust next)	1.86	1.064
Images					
Dimensions (km xkm xkm)	15,8 x 7,4x 7,4 ± 0,25 km (1)	8,0 x 3,2 x 3,2 ± 0,1 km (1)	7,5 x 6,0x 5,0 ± 0,1 km (1)	5,50 x 4,00 x 3,30 ± 0,05 km (1)	Rayon moyen : 0,58 ± 0,02 km (7)
Albédo géométrique	0,04 ^{+0,02} _{-0,01} (1)	0,072 (1)	0,056± 0,007 (1)	0,061 (1)	0,04 (7)
Densité (kg.m ⁻³)	260-600 (1)	<1000 (2)	450± 250 (3)	<600-800 (4)	220 (7)
Période de rotation	~50H (2)	25± 0,5 H (2)	40,7H (6)	estimée entre 12 -24H (4)	18,2 ± 0,03H (5)

Références : (1): (Thomas, 2009), (2) : (Keller et al., 2004), (3) : (Davidsson et al., 2007), (4) : (Davidsson & Gutiérrez, 2006), (5) : (Harmon et al., 2011), (6) : (A'Hearn et al., 2005), (7) : (A'Hearn et al., 2011)

Crédits photos : **1P/Halley :** MPAE, courtesy Dr H.U. Keller **19P/Borelly :** NASA **9P/Tempel 1 :** NASA/JPL-Caltech/UMD **81P/Wild 2 :** NASA/JPL-Caltech/UW/Cornell **103P/Hartley 2 :** NASA/JPL-Caltech/UMD

1.1.5.b Coma, queues de poussières et d'ions, nuage d'hydrogène

La coma est produite suite à la sublimation des glaces du noyau. Le taux de production des molécules gazeuses à 1 UA du Soleil varie de 10^{27} à 10^{31} molécules par seconde pour les comètes les plus actives, représentant une perte en masse fluctuant de 30 kg/s à $30 \cdot 10^4$ kg/s. Le rayon de la coma à cette même distance peut atteindre 10 000 voire 100 000 kilomètres. En fonction de la composition du noyau, elle se formera à des distances héliocentriques plus ou moins lointaines (de 3 à 10 UA). En effet la formation de la coma est régie par les températures de sublimation des composés qui constituent le noyau et de leurs abondances. On supposait qu'elle était gouvernée par la sublimation de l'eau et du monoxyde de carbone (composés majoritaires des glaces du noyau). Mais les observations récentes de la comète 103P/Hartley 2, ont montré que ce n'était pas forcément le cas. En effet, pour cette comète, la sublimation du dioxyde de carbone expliquerait l'éjection d'une importante quantité de poussières et de glace d'eau (A'Hearn et al., 2011).

La queue de poussière peut atteindre 10 millions de kilomètres. C'est la partie de la comète qui est parfois visible à l'œil nu. En effet, les poussières diffusent le rayonnement solaire. Lors des missions Vega et Giotto, le flux et la masse des grains éjectés par 1P/Halley ont été mesurés par deux instruments DIDSY (Dust Impact Detection System) et PIA (Particulate Impact Analysis). La présence de grains de très faible masse ($<10^{-13}$ g) à des grandes distances du noyau a été mise en évidence. Aucune particule supérieure à 40 mg (soit 2mm de rayon) n'a été détectée (McDonnell et al., 1986). Cependant d'après des mesures effectuées par la sonde Giotto, il est possible que des grains de l'ordre de 10 cm soient présents dans la coma (Crifo, 1994). Les récentes images de la comète 103P/Hartley 2 ont confirmé ces résultats. En effet, des grains glacés de 10 à 20 cm de diamètre ont été détectés par les caméras haute et moyenne résolution à bord de la sonde (A'Hearn et al., 2011). Il faut toutefois noter que la taille des grains éjectés évolue avec la distance au noyau suite à la sublimation des molécules volatiles (Kolokolova et al., 2004).

La queue d'ions peut atteindre 100 millions de kilomètres et est composée d'ions (CO^+ , CO_2^+ , N_2^+ , OH^+ ...) issus de la photoionisation des espèces gazeuses contenues dans la coma.

La plupart des molécules gazeuses présentes dans la coma proviennent de la sublimation des glaces contenues dans le noyau. Les molécules produites par ce processus sont appelées

« molécules mères » et peuvent être dissociées sous l'effet du rayonnement UV ou de particules chargées pour former des espèces dites « molécules filles ». Elles peuvent aussi réagir avec d'autres molécules dans la coma interne (très proche du noyau) où la densité est importante. Néanmoins, la distribution spatiale de certaines espèces gazeuses ne peut pas être expliquée par ces processus. D'autres mécanismes, pouvant avoir lieu dans la coma, ont alors été proposés afin d'expliquer l'origine de ces espèces. En effet, la coma est aussi constituée de grains de poussières contenant des composés organiques complexes sous forme solide. Ceux-ci pourraient se dégrader thermiquement ou photolytiquement en des espèces gazeuses. Si les grains contiennent de la glace, celle-ci pourrait sublimer et contribuer aussi à la phase gazeuse de la coma. Ces processus entraînant la formation d'espèces gazeuses à partir des grains de poussières directement dans la coma sont appelés des « sources distribuées » (Cottin & Fray, 2008).

1.1.6 Intérêts d'étude

De nombreuses raisons nous poussent à nous intéresser aux comètes :

Tout d'abord, elles font partie des objets les plus primitifs du système solaire, elles contiendraient toujours les éléments de la nébuleuse primitive. L'analyse de leur composition chimique et isotopique peut permettre de contraindre certains paramètres physico-chimiques (température, composition...) régnant dans la nébuleuse solaire lors de la formation des planètes. Elles présentent donc un fort intérêt planétologique.

Les comètes contiennent des molécules de haut poids moléculaire (Kissel & Krueger, 1987) qui en présence d'eau liquide pourraient conduire à la synthèse d'acides aminés et de bases puriques et pyrimidiques qui sont des molécules indispensables à l'apparition de la vie. De plus, au début de son histoire, la Terre primitive a connu un intense bombardement de petits corps (météorites, comètes..) (Chyba & Sagan, 1992b) et il a été montré que ces molécules auraient pu survivre à un impact avec la Terre (Chyba & Thomas, 1990). Les comètes ont donc pu apporter sur la Terre primitive des éléments ayant favorisé l'apparition de la vie d'où le fort intérêt exobiologique des comètes.

Outre les composés organiques complexes, les comètes sont peut-être à l'origine d'une partie de l'eau sur Terre. En effet, les récentes mesures du rapport D/H dans la comète

103P/Hartley 2 ont mis en évidence que le rapport D/H de cette comète de la famille de Jupiter était de $(1,61 \pm 0.24) \cdot 10^{-4}$ (Hartogh et al., 2011). Cette valeur est très proche de celle mesurée sur Terre $(1,558 \pm 0.001) \cdot 10^{-4}$. Ceci pourrait remettre en question le modèle suggérant que l'eau terrestre avait principalement été apportée suite à des impacts de météorites et que les comètes contribuaient uniquement à moins de 10% (Morbidelli et al., 2000). En effet, avant les mesures réalisées sur la comète 103P/Hartley 2, cette valeur avait été mesurée uniquement pour des comètes provenant du nuage de Oort et sa valeur moyenne était de $(2,96 \pm 0.025) \cdot 10^{-4}$ donc presque deux fois supérieure à la valeur terrestre tandis que le rapport D/H des chondrites carbonées est égal à $(1,4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$.

1.2 Composition chimique des comètes

La connaissance de la composition chimique des comètes revêt un intérêt particulier dans l'étude des conditions de formation du système solaire et dans celle de l'apport de molécules organiques sur Terre, ayant peut-être permis l'apparition de la vie. Plusieurs méthodes sont utilisées afin de la caractériser. Ces techniques seront présentées dans cette partie, ainsi que les résultats qu'elles ont apportés sur la nature des composés qui constituent les comètes.

1.2.1 Télédétection

La télédétection est l'ensemble des techniques utilisées pour déterminer, au moyen de mesures effectuées à distance (au sol ou par des satellites), les caractéristiques physiques et chimiques de l'objet étudié. Le principe est d'étudier les ondes électromagnétiques provenant de celui-ci. Ainsi la spectroscopie dans les domaines radio, infrarouge (IR), visible et ultraviolet (UV), a permis de caractériser les molécules, ions, radicaux et grains de poussières présents dans la coma.

1.2.1.a La composante gazeuse

Plus de 25 molécules gazeuses ont été identifiées (Tableau 2). La phase gazeuse est composée principalement d'eau. Les abondances de toutes les autres molécules sont exprimées en fonction de cette dernière. Les molécules les plus abondantes après l'eau sont le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthanol, le méthane et l'ammoniac. Les

propriétés spectrales ainsi que l'abondance de certains composés ont uniquement conduit à la mesure de limites supérieures (Crovisier et al., 2004).

Les abondances de toutes ces espèces dans la coma peuvent varier assez largement d'une comète à une autre. A ce jour, chaque comète semble unique. En effet, pour la comète Hartley 2, la proportion en CO₂ est de l'ordre de 20% à 1,06 UA du soleil (A'Hearn et al., 2011) ce qui est beaucoup plus élevé que pour les autres comètes étudiées. L'abondance en CO₂ dans 1P/Halley et C/1995 O1 (Hale-Bopp) était de l'ordre de 5% à 1 UA du soleil (Bockelée-Morvan et al., 2004).

L'identification de ces molécules dans la coma est un moyen indirect de remonter à la composition chimique des glaces qui constituent le noyau. De plus, toutes ces molécules ne proviennent pas nécessairement de la sublimation des glaces du noyau. En effet, les molécules de la coma peuvent se photodissocier sous l'effet du rayonnement solaire ou encore réagir avec d'autres molécules. Elles peuvent aussi être issues de la dégradation photolytique ou thermique de composés réfractaires présents dans les grains de poussières éjectés. De ce fait, les corrélations entre la composante volatile et les glaces du noyau ne sont pas aussi directes qu'il pourrait sembler.

Tableau 2 : Abondance à 1 UA par rapport à H₂O des molécules mères obtenues par télédétection dans 5 comètes. Il est tiré d'une adaptation de Fray (2004) des données publiées par Bockelée-Morvan et al. (2004)

Molécule	1P/Halley	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	C/1996 B2 (Hyakutake)	C/1999 S4 (LINEAR)	153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang)	Domaine de détection
H ₂ O	100	100	100	100	100	IR
CO	3.5 ^(a) -11	12 ^(a) -23	14 ^(a) -30	≤0.4, 0.9	2,4-5	Radio, IR, UV
CO ₂	3-4	6				IR
CH ₄	0.8	1.5	0.8	0.14	0.5	IR
C ₂ H ₂	0.3	0.1 – 0.3	0.2-0.5	<0.12	0.18	IR
C ₂ H ₆	0.4	0.6	0.6	0.11	0.62	IR
CH ₃ OH	1.8	2.4	2	<0.15	2.5	Radio, IR
H ₂ CO ^(b)	4	1.1	1	0.6	0.4	Radio, IR
HCOOH		0.09			0.1	Radio
HCOOCH ₃		0.08				Radio
CH ₃ CHO		0.02				Radio
NH ₂ CHO		0.015				Radio
HOCH ₂ CH ₂ OH		0.25				Radio
NH ₃	1.5	0.7	0.5		<0.2	Radio, IR
HCN	0.1	0.25	0.1-0.2	0.1	0.1-0.2	Radio, IR
HNCO		0.1	0.07		0.04	Radio
HNC		0.04	0.01	0.02	0.005	Radio
CH ₃ CN		0.02	0.01		0.01	Radio
HC ₃ N		0.02			<0.01	Radio
H ₂ S	0.4	1.5	0.8	0.3	0.8	Radio
OCS		0.4	0.1		<0.2	Radio, IR
SO ₂		0.2				Radio
H ₂ CS		0.05				Radio
S ₂			0.005	0.0012	0.004	UV

(a) production de CO par sublimation du noyau

(b) les abondances de H₂CO se réfèrent à une production par une source distribuée

1.2.1.b La composante solide

La présence de silicates amorphes et cristallins a été mise en évidence par le satellite ISO (Infrared Space Observatory) mais aussi par des télescopes terrestres comme le télescope infrarouge de la NASA (IRTF : Infrared Telescope Facility). Ainsi la comète Hale-Bopp présentait dans le domaine infrarouge des signatures caractéristiques d'olivine cristalline enrichie en magnésium à 11,2-11,3 μm (Crovisier et al., 1997; Wooden et al., 1999) mais aussi d'ortho et de clino-pyroxènes cristallins respectivement à 9,3 μm , 10,5 μm et 9,3 μm , 10 μm (Wooden et al., 1999). Par ces mesures, une bande large centrée à 10 μm attribuable à des olivines amorphes a aussi été identifiée (Wooden et al., 1999).

Les silicates cristallins ne se forment qu'à haute température (à plus de 800 K au minimum lorsqu'ils sont formés par un processus de « recuit » à partir de silicates amorphes) contrairement aux silicates amorphes qui ne peuvent exister que dans des milieux plutôt froids. La présence de ces deux types de silicates (amorphe et cristallin) dans les comètes suggérerait que le matériau cométaire n'est pas totalement primitif, qu'une partie de celui aurait subi des hautes températures. Bockelée-Morvan et al. (2002) ont montrés que l'incorporation dans les comètes à la fois de silicates cristallins et amorphe pouvait s'expliquer par un mélange radial turbulent lors de la formation du système solaire. Ainsi des grains se trouvant proches du soleil en formation auraient pu se faire éjecter vers les zones externes, plus froides où les comètes se seraient formées.

La présence de composés organiques en phase solide a aussi été proposée : Les spectres infrarouges de nombreuses comètes présentent une bande large centrée autour de 3,4 μm . Jusqu'à présent, cette bande n'a pu être expliquée par la simple présence de composés gazeux (Bockelée-Morvan, 1995). De ce fait, il a été proposé que des composés organiques sous forme solide contribuent également à celle-ci. Cette bande peut être associée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H, aux vibrations d'élongation de la liaison O-H. Cependant celles-ci ne sont pas caractéristiques d'un seul composé, il n'a donc pas été possible de corréliser cette bande à la présence d'un composé spécifique..

La télédétection n'est pas la technique la plus favorable à la mise en évidence de composés organiques complexes dans la coma ou à la surface des noyaux cométaires. En effet, la caractérisation de ce type de composés, uniquement à partir des signatures liées aux

groupements fonctionnels qui les constituent, mène difficilement à une identification non-équivoque, d'autant plus quand les bandes larges associées aux minéraux sont présentes. L'identification de composés organiques complexes est plus facilement mise en évidence et a été effectuée lors d'analyses in-situ par spectrométrie de masse de la composante solide.

1.2.2 Missions In situ

Le principe des missions in situ est de s'approcher au plus près de l'objet étudié afin de s'affranchir des contraintes liées à la distance et à l'observation à travers l'atmosphère terrestre. Plus d'une dizaine de missions ont été lancées pour étudier les comètes depuis 1978 (Bénilan & Cottin, 2007). La majorité des missions envoyées comptaient par exemple à leur bord des spectromètres de masses, des compteurs de particules, des caméras, et des spectromètres UV, Visible, IR.

Depuis le milieu des années 80, des images des comètes et de leurs noyaux ont pu être réalisées (Tableau 1) nous donnant alors des informations sur la structure interne et la géologie de surface des noyaux cométaires. Il est toutefois impossible de retracer leur histoire depuis leur formation d'après ces images. La mission Deep Impact (NASA) a mis en évidence pour la première fois de la glace d'eau à la surface d'une comète (9P/Tempel 1) (Sunshine et al., 2006; Sunshine et al., 2007). Cela était communément accepté depuis les années 1950, mais aucune détection directe n'avait encore abouti. Les premières analyses chimiques in-situ de grains éjectés du noyau ont été assurées par spectrométrie de masse. Cette thèse portant sur les analyses in-situ par spectrométrie de masse, ces résultats seront plus amplement discutés dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.2

1.2.3 Mission avec retour d'échantillon

Leur but est de recueillir des échantillons, les ramener sur Terre et effectuer des études poussées en laboratoire avec des instruments qu'il est impossible de spatialiser à cause des contraintes techniques notamment liées à la masse, et à la puissance électrique requise pour leur fonctionnement.

Jusqu'à présent une seule mission avec retour d'échantillons a été lancée vers une comète. Il s'agit la mission Stardust (NASA). Le 2 janvier 2004, la sonde a survolé le noyau de la comète

81P/Wild 2 à une distance de 234 km. A son bord se trouvait un collecteur de poussière, un spectromètre de masse (CIDA), un compteur de poussières et des instruments imageurs.

Plus de 10 000 grains de poussières (soit environ 3.10^{-4} g) ont été récoltés dans un aérogel poreux en gel de silice (Brownlee et al., 2006). Ce matériau a été conçu pour ralentir la vitesse des grains (de l'ordre de 6 km/s) sur une très faible distance afin de les préserver au mieux en vue de leurs analyses en laboratoire. Sa densité variait de moins de 0,01 g/cm³ à l'entrée d'impact, à 0,05 g/cm³ à 3 cm de profondeur (Brownlee et al., 2006). Néanmoins la brusque décélération a entraîné une forte élévation de température: toutes les particules ont été altérées, notamment les grains dont la taille était inférieure au micron. Certains grains ont même subi des températures supérieures à 2000 K suite à leur impact dans l'aérogel (Brownlee et al., 2006). Les grains dont le diamètre était supérieur au micron ont été moins affectés par les conditions de collecte.

De multiples analyses ont été menées sur l'ensemble des particules récoltées aussi bien sur la composante organique que minérale (Brownlee et al., 2006; Flynn et al., 2006; Keller et al., 2006; McKeegan et al., 2006; Sandford et al., 2006; Zolensky et al., 2006; Brownlee et al., 2010; Elsila et al., 2010). De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser ces grains : Spectroscopie IR et Raman, spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS), spectrométrie de masse à ionisation par désorption laser à deux étapes (L²MS)...

Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus concernant l'identification de molécules dans la composante organique des grains analysés. D'après les mesures effectuées, la nature et l'abondance des composés organiques détectés varient d'une particule à une autre mais aussi au sein d'une même particule. Ces variations pourraient s'expliquer par une hétérogénéité du matériau analysé ou bien par le processus d'impact dans l'aérogel. Sandford et al. (2006) ont privilégié la première hypothèse.

Ces composés organiques complexes contiendraient des fonctions aromatiques, aliphatiques, carboxyles, alcools, nitriles et amides (Sandford et al., 2006). Néanmoins, l'identification précise de la plupart des composés détectés demeure inconnue. Certaines molécules ont toutefois été identifiées : les analyses par L²SM et TOF-SIMS ont mis en évidence la présence de HAP comme le naphtalène (C₁₀H₈), le phénanthrène (C₁₄H₁₀) et le

pyrène ($C_{16}H_{10}$) (Sandford et al., 2006; Sandford et al., 2010). La glycine a aussi été identifiée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Elsila et al., 2009).

Certaines de ces analyses (L^2MS , Spectroscopie Raman) ont mis en évidence des similarités avec la matière organique contenue dans les particules de poussières interplanétaires (IDP) ou dans les chondrites carbonées (McKeegan et al., 2006; Sandford et al., 2006). Les spectres Raman sont caractéristiques de matériaux carbonés complexes comme le graphite ou les kérogènes (Sandford et al., 2006). Douze des particules analysées présentent des spectres similaires à ceux des IDP et des météorites primitives (Sandford et al., 2006). De même, le rapport D/H de trois échantillons est trois fois supérieur au rapport terrestre (McKeegan et al., 2006). Les IDP et les comètes du nuage de Oort présentent aussi un enrichissement qui peut être comparable avec les résultats de Stardust. Cependant ces valeurs sont beaucoup plus faibles que pour les IDP anhydres et les météorites carbonées (McKeegan et al., 2006). Les spectres infrarouges présentent un rapport CH_2/CH_3 ($\sim 2,5$) similaire à la moyenne des valeurs mesurées pour les IDP anhydres mais bien différentes des chondrites carbonées et des molécules du milieu interstellaire diffus (Sandford et al., 2006).

Les résultats de Stardust montreraient que les grains analysés sont plus similaires aux IDP et au matériau insoluble des météorites qu'aux molécules du milieu interstellaire. Malgré un rapport O/C plus faible et une fraction labile plus importante. Cela suggérerait que ces composés seraient plutôt issus de processus se déroulant dans les nuages denses ou dans la nébuleuse protosolaire, plutôt que des processus dans le milieu interstellaire ou de matériau éjecté par des étoiles (Sandford et al., 2006).

L'analyse de la composante organique a toutefois été sujette à des controverses liées aux problèmes de contamination entraînée par l'aérogel. En effet, la présence de composés carbonés (groupement aliphatique CH_3 et CH_2) a été mise en évidence dans cet aérogel théoriquement constitué uniquement de d'atomes de silicium et d'oxygène (Sandford et al., 2010). L'évolution de ce carbone sous l'effet de l'impact des grains cométaire à une vitesse de l'ordre de 6,1 km/s reste encore inconnue. De plus, des traces d'amines (éthanolamine, méthylamine...) et d'acides aminés (L-acide aspartique, L-acide glutamique...) ont également été mis en évidence dans des échantillons d'aérogel de contrôle non exposés par des

analyses par chromatographie liquide couplée à une détection par fluorescence UV et par des analyses TOF SIMS menées par Glavin et al. (2008).

Néanmoins, dans la majorité des cas, l'origine terrestre ou cométaire des composés organiques détectés a été déterminée grâce aux différences de composition, par leurs rapports isotopiques non spécifiques d'une signature terrestre, mais aussi par leur association avec d'autres composés d'origine cométaire (Sandford et al., 2010).

La partie minérale de ces grains a aussi été étudiée (Zolensky et al., 2006; Brownlee et al., 2010). Le Tableau 3 liste tous les minéraux identifiés dans les échantillons de Stardust. Ces analyses ont mis en évidence que la plupart des minéraux détectés se sont formés à haute température à l'intérieur du disque protosolaire: des silicates cristallins (forstérite) et des oxydes (corundum, spinelle..) ne pouvant se former qu'à des températures supérieures ou avoisinantes les 1400 K, ont été caractérisés. Ces résultats ont confirmé les observations par télédétection.

D'autre part, des minéraux comme la cubanite, la pyrrhotite mettant en évidence une altération des minéraux par processus aqueux à basse température (maximum 210°C) ont aussi été détectés dans les échantillons de Stardust (Berger et al., 2011).

Silicates anhydres**Olivine**

riche en magnésium (Mg) (Forstérite)
 riche en Fer (Fe) (Fayalite) (t)
 riche en Fe et Mg

Pyroxène pauvre en calcium (Ca)

riche en Mg (Enstatite)
 constitué de Fe et de Mg (Orthopyroxene)

Pyroxène riche en Ca

diopside, pigeonite, wollastonite, augite
 clinopyroxènes riche en Ca, Al et Ti
 fassaite

Melilite

Géhlénite (Geh)
 Geh-âk (intermédiaire)
 âkermanite (âk)

Feldspath

riche en K (type Orthose)
 riche en Na (type albite)
 riche en Ca (type anorthite)

Feldspathoïde:

Nepheline

Roedderite-Eifelite

Quartz (Cristobalite, Tridimyte)

Silicates hydratés

Smectite (t)
 Serpentine (t)
 Richetérite

Eléments et alliages

Kamacite
 Taenite
 Osbornite

Sulfides

Troilite
 Pyrrhotite
 Pentlandinite
 Sphalérite
 Cubanite

Oxydes et hydroxydes

Ilémite / Ulvospinelle
 Brownmillerite
 Magnétite (sec, t)
 Chromite
 Perovskite
 Spinelle
 Ferrihydrite

Carbonates

Calcite (t)
 Dolomite (t)

Halides

Halite

Sulfates

Fe-sulfate

Phosphates

Fluorapatite
 Merrillite

Phosphides

Schreibersite (t)

Phase amorphes

Olivines (t)
 Pyroxenes (t)
 GEMS (t)
 Carbone

Tableau 3 : Liste des minéraux identifiés dans les grains cométaires collectés par la mission Stardust d'après Engrand et al dans un document interne de travail de l'équipe COSIMA écrit par Krüger et al. (2010). (t) désigne les composés dont l'identification est incertaine ou présents en très faible quantité ; (sec) indique que le composé est considéré comme un minéral secondaire (i.e. provenant d'une contamination terrestre)

1.2.4 Simulations en laboratoire

Les simulations en laboratoire ayant pour but l'étude des comètes ne sont pas exclusivement vouées à l'étude de la nature des composés organiques produits suite à l'irradiation d'analogues de glaces cométaires. Ces simulations peuvent notamment avoir pour objectif d'étudier les vitesses de sublimation pour des mélanges de glaces particulières ou encore, elles peuvent être dédiées à l'étude de la structure (cristalline,...) des glaces. Ce paragraphe traitera uniquement des simulations expérimentales visant à synthétiser des analogues de matière organique cométaire.

Des mélanges simples de gaz présents dans le milieu interstellaire sont introduits dans une chambre sous vide, puis condensés sur un point froid à une température représentative des nuages moléculaires (10 K-20 K). Ces mélanges de glaces sont alors soumis à des conditions représentatives de l'histoire des glaces cométaires (photolyse UV, irradiation par particules chargées et processus thermique...). Ces manipulations mènent à la formation d'un résidu organique réfractaire, qui est ensuite analysé par différentes techniques (spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie liquide haute performance (HPLC) spectrométrie de masse...) (Bernstein et al., 1995; Muñoz Caro et al., 2004).

La caractérisation de ce résidu est une manière indirecte d'approcher la nature des composés organiques réfractaires présents dans le noyau. Une partie des molécules identifiées par ces simulations de glaces interstellaires et cométaires est listée dans le Tableau 4.

Des molécules d'intérêt exobiologique comme les acides aminés ont été identifiées. Néanmoins, la majorité de ceux-ci sont détectés après que le résidu ait subi une hydrolyse acide à 115°C pendant plusieurs heures. Seule la glycine est produite avant cette hydrolyse (Bernstein et al., 2002). Il est donc très peu probable que les acides aminés détectés, excepté la glycine, soient directement issus de l'irradiation des glaces. Le résidu organique contiendrait plutôt des précurseurs d'acides aminés qui réagiraient et se transformeraient en acides aminés sous l'effet de l'hydrolyse et de la température. La glycine est d'ailleurs le seul acide aminé dont les voies de formation dans les nébuleuses solaires ont pu être explicitées. En effet, les expériences menées par Bossa et al. (2009) ont montré qu'un sel de

glycine $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]$ était formé suite à l'irradiation d'un mélange de glace composé de dioxyde de carbone et de méthylamine, deux composés détectés dans le milieu interstellaire, à une température comprise entre 50 et 70 K.

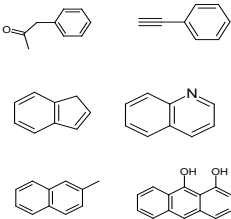
Hydrocarbures: CH_4 C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 C_3H_8 , C_4H_{10} C_5H_{10} , C_5H_{12} C_6H_{12} , C_6H_{14} C_7H_{16}	Cétones: CH_3COCH_3 $\text{HOCH}_2\text{COCH}_3$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Alcools: CH_3OH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ (t) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
Amines: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ $\text{HCNH}(\text{NH}_2)$ Diaminopyrrole Diaminofurane Triaminopropane $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMT)	Acides Carboxyliques: HCOOH CH_3COOH (t) HOCH_2COOH $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ NH_2COCOOH	Acides Aminés : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Glycine) $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (Alanine) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α ABA) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$ (β ABA) $(\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{CH}_3)\text{CHCOOH}$ (AIBA) Sarcosine Ethylglycine Valine, Proline, Serine acide Aspartique acide Diaminopropanoïque acide Diaminobutyrique acide Diaminopentanoïque acide Diaminohexanoïque
Amides: NH_2CHO CH_3CONH_2 $\text{HOCH}_2\text{CONH}_2$ $\text{NH}_2(\text{CO})_2\text{NH}_2$ $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$	Composés Aromatiques: 	
Aldéhydes: H_2CO $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHO}$ (t)	Ethers: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (t) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (Trioxane) (t) $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ (POM)	Esters: HCOOCH_3 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
Autres: CO , CO_2 , C_3O_2 , H_2O_2 , H_2CO_3 , N_2H_4 , HNCO , NH_2CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$		

Tableau 4 : Liste des molécules détectées lors des simulations en laboratoire d'après Despois & Cottin (2005). (t) désigne les détections incertaines

1.3 Conclusion

La connaissance de la composition chimique des comètes revêt un intérêt tout particulier dans notre compréhension de la formation du système solaire et dans le possible apport de molécules prébiotiques à la Terre primitive. La composante gazeuse des comètes est assez bien contrainte grâce à la télé-détection. Néanmoins elle ne nous informe que de manière indirecte sur la composition des noyaux cométaires. La spectroscopie infrarouge a permis de détecter des minéraux cristallins et de mettre en évidence une signature organique à $3.4\ \mu\text{m}$ mais sans pouvoir identifier le ou les composés qui en étai(en)t responsable(s). Les seuls

résultats directs concernant la composante organique réfractaire que l'on ait obtenus sont actuellement liés à la mission avec retour d'échantillon Stardust et aux missions in-situ Vega et Giotto. Pour ces trois missions des grains cométaires ont été analysés soit sur Terre, soit directement dans la sonde par spectrométrie de masse embarquée.

Mon travail s'inscrit dans le prolongement de ces missions spatiales avec l'arrivée prévue de la sonde européenne Rosetta au voisinage de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/CG) en 2014. Il s'agit de préparer l'interprétation des mesures par spectrométrie de masse de la composition des grains cométaires, réalisées avec l'instrument COSIMA (Cometary Secondary Mass Analyser), et en particulier la composante organique.

Dans le chapitre 2, un inventaire des différents types de spectrométrie de masse sera établi, ainsi que les résultats obtenus à ce jour par cette technique dans le cadre des missions spatiales. La mission Rosetta, mission à laquelle le LPC2E et le LISA participent au travers de l'expérience COSIMA, sera présentée à cette occasion.

Chapitre 2 : Spectrométrie de masse et détection de la matière organique dans le système solaire : cas de l'expérience COSIMA/mission Rosetta

Depuis les années 70, la spectrométrie de masse est une méthode analytique couramment utilisée pour étudier les atmosphères et les surfaces des corps du système solaire. En effet, par cette technique, complémentaire aux instruments de télédétection, la composition chimique des atmosphères de Vénus, Titan ou de Jupiter mais aussi de la surface de Mars a notamment été analysée.

La spectrométrie de masse est aussi une technique privilégiée pour caractériser la composante organique réfractaire des comètes. En effet, elle a permis d'obtenir pour la première fois des résultats sur la composition chimique des grains éjectés du noyau de la comète 1P/Halley lors des missions Vega et Giotto en 1986. Néanmoins, la nature exacte de ces composés demeure encore incertaine. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour caractériser ce matériau d'intérêt notable en planétologie et en exobiologie. Pour cela, l'agence spatiale européenne (ESA) et la NASA ont lancé d'autres missions vers les comètes. L'une des dernières en date à avoir été lancée est la mission européenne Rosetta vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Quatre expériences de spectrométrie de masse sont présentes à bord dont l'expérience COSIMA à laquelle les deux laboratoires d'accueil de mes travaux de thèses (le LPC2E et le LISA)c participent. Elles permettront de contraindre la nature de ces composés.

Dans ce chapitre, sera tout d'abord abordé le principe de la spectrométrie de masse. Ses différentes applications pour l'exploration spatiale seront ensuite présentées. Un accent sera notamment mis sur les missions cométaires et plus particulièrement sur la mission Rosetta et l'expérience COSIMA.

2.1 Les différents types de spectrométrie de masse au sol et dans l'espace

La spectrométrie de masse est basée sur la séparation d'ions (atomes ou molécules) en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) sous vide suffisant (pour que les ions puissent se déplacer sans être détruits ou déviés par des molécules résiduelles). Cette technique permet d'évaluer la concentration d'atomes et de molécules présents dans un échantillon au travers de la mesure des abondances ioniques extraites d'une fraction supposée représentative de ce même échantillon.

Globalement, les spectromètres de masse peuvent être décomposés en cinq parties (Figure 4) :

- Le système d'introduction : qui regroupe différentes techniques permettant d'introduire les échantillons sous une forme qui est compatible pour mener leurs analyses. Cette zone permet la transition entre la pression atmosphérique et le vide poussé.
- Une source d'ionisation : elle sert à ioniser l'échantillon pour l'analyse de ses constituants dans l'analyseur en masse. Elle entraîne aussi généralement une fragmentation caractéristique des substances à analyser.
- un analyseur : il sépare les ions obtenus en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z).
- un détecteur : il collecte et convertit le courant ionique en courant électrique, puis l'amplifie avant de l'envoyer vers le système d'acquisition et de traitement des données.
- Le système de traitement du signal électrique, tiré du détecteur, permet de reconstituer les spectres de masses.

Les spectres de masse qui en découlent correspondent à l'intensité du signal ionique en fonction du rapport m/z . Ils contiennent de nombreuses informations sur la nature de l'échantillon analysé. En effet, de manière idéale, lorsque le pic moléculaire d'un composé

est identifié, le rapport m/z permet d'associer celui-ci à une seule formule brute⁶. Les pics de fragmentation nous permettent de reconstituer la structure du composé et ainsi de relier une formule brute à une formule semi-développée⁷ et donc à une substance précise. L'intensité des pics peut nous permettre de quantifier l'abondance élémentaire et moléculaire des composés analysés en faisant appel à l'analyse préalable d'échantillons d'abondances connues.

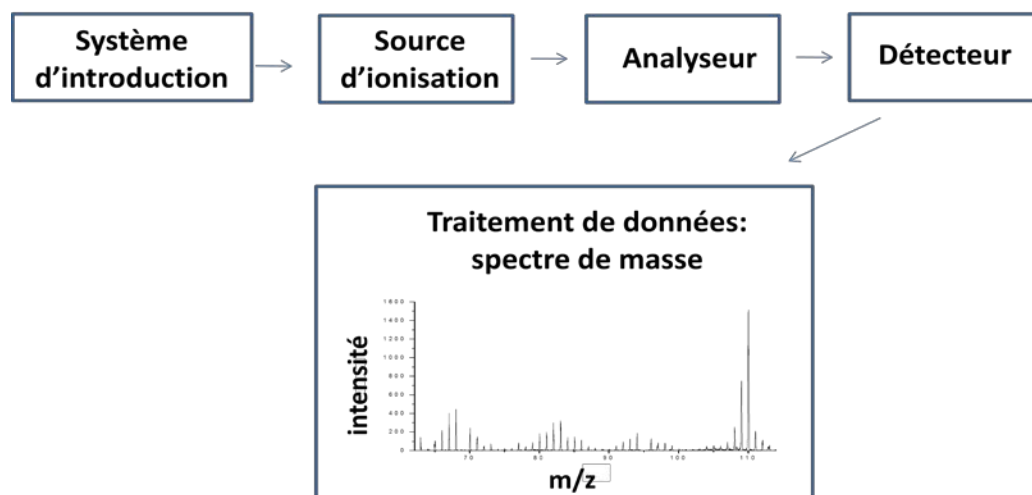


Figure 4 : Illustration schématique d'un spectromètre de masse. La première étape de ce système consiste à introduire l'échantillon en vue de son analyse, puis de l'ioniser afin de pouvoir focaliser les molécules chargées produites dans l'analyseur où elles seront séparées en fonction de leur rapport masse sur charge. La dernière étape est relative au traitement du signal reçu par le détecteur.

Les différences observées entre les spectromètres de masse de laboratoire et ceux embarqués à bord de sondes spatiales sont associées aux contraintes engendrées par un voyage et une utilisation dans l'espace. A savoir principalement, une limitation en puissance électrique, en masse, en encombrement et en volume de données transmises. De plus, les matériaux utilisés doivent être compatibles avec l'environnement vers lequel ils sont envoyés (rayonnements solaire et cosmique, champ magnétique, vide, température). Ils doivent aussi supporter les vibrations liées au décollage et fonctionner de nombreuses années de manière autonome.

De nombreuses techniques d'ionisation, de séparation et de détection ont été développées. C'est le type de séparation (l'analyseur en masse) employée qui détermine la catégorie de

⁶La formule brute correspond aux nombres et à la nature des atomes de la molécule (ex : $C_xH_yO_zN_t$ pour une molécule organique composée d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote)

⁷ Une formule semi-développée permet de connaître la façon dont les atomes sont agencés entre eux. Elle permet d'établir la structure d'un composé (ex pour l'acétone, formule brute : C_3H_6O , formule semi-développée : $H_3C-CO-CH_3$)

spectrométrie de masse utilisée, mais c'est le type de source d'ions employée qui détermine l'allure du spectre de masse. Le choix de la méthode est particulièrement important. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte : en particulier les propriétés physico-chimiques du produit à analyser, la quantité d'échantillon disponible, et surtout, le type d'informations que l'on attend du spectre (poids moléculaire, information de structure, formule brute, etc).

Dans les paragraphes suivants, les diverses techniques des modules (système d'introduction, ionisation, analyseur en masse, détecteur, traitement du signal) constituant un spectromètre de masse en laboratoire seront décrites succinctement, puis les différents instruments de spectrométrie de masse adaptés pour le spatial.

2.1.1 Structure d'un appareillage de spectrométrie de masse

Dans cette partie, les différentes composantes (échantillonnage, ionisation, analyseur en masse, détecteur, traitement du signal) des spectromètres de masse seront décrites.

2.1.1.a Le système d'introduction

La spectrométrie de masse permet d'analyser aussi bien des échantillons en phase solide, liquide ou gazeuse et présents en très faible quantité. Néanmoins en fonction de la méthode d'ionisation utilisée, l'échantillon doit être introduit dans l'enceinte d'analyse sous une forme (liquide, gaz, solide) particulière. Par exemple, certaines méthodes d'ionisation ne sont efficaces qu'avec des composés liquides. De plus, Il est dans certains cas nécessaire de « transformer » l'échantillon afin de pouvoir l'analyser. Le prétraitement de l'échantillon est une étape critique. En effet, des biais liés aux méthodes de préparation des échantillons peuvent être observés. Par exemple, les solvants utilisés pour la dissolution de l'échantillon peuvent être une source de contamination.

2.1.1.b Les sources d'ionisation

Il existe une large diversité de méthodes pour procéder à l'ionisation des substances à analyser. En fonction de la nature de l'échantillon (minéral, organique) ou de son état (gaz, liquide, solide), différentes techniques sont utilisées. Elles se singularisent surtout par le type

et la densité d'énergie employée. Plus le procédé concentre de l'énergie sur une molécule et plus sa probabilité de fragmentation sera importante.

Les deux premières méthodes présentées sont plus conventionnelles, nécessitant que l'échantillon se présente sous forme gazeuse ; les méthodes suivantes sont des méthodes dites "douces" ou "indirectes" qui nécessitent la désorption/solvatation d'ions.

- L'ionisation électronique (IE)

L'ionisation par impact électronique (ou l'ionisation électronique) est la première méthode qui a été utilisée comme source d'ionisation pour la spectrométrie de masse. Cette technique a été introduite par Dempster (1918) et améliorée par Bleakney (1929) et Nier (1940; 1947). Aujourd'hui c'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées.

Cette technique est basée sur l'arrachement d'un électron à un échantillon suite à un transfert d'énergie lorsque celui-ci interagit avec un faisceau d'électrons.

La Figure 5 présente un schéma de principe de l'ionisation d'un échantillon par cette méthode. Le point de départ de cette technique est par exemple le chauffage d'un filament à haute température (environ 2000°C) afin qu'il émette des électrons. Ceux-ci sont ensuite accélérés à travers la chambre d'ionisation vers une anode par une différence de potentiel. Certains électrons percutent sur leur chemin les molécules de l'échantillon qui s'ionisent par arrachement d'un électron suite à un transfert d'énergie :



Où M est la molécule de l'échantillon, e^{-} les électrons, M^{o+} le radical cation formé sous l'impact qui pourra ensuite être analysé.

Plus l'énergie cinétique des électrons est importante, plus l'énergie communiquée à l'échantillon le sera aussi. De manière générale, ce type d'ionisation est très énergétique. L'excès d'énergie interne communiquée aux ions formés va provoquer leur instabilité. Cette technique entraîne une fragmentation importante menant parfois à la non-observation du pic de l'ion moléculaire étudié. En moyenne, l'énergie des électrons ionisants est de l'ordre de 70 eV. C'est un compromis. Car si l'énergie est inférieure, peu de molécules seront ionisées. La molécule M à analyser ayant moins d'excès d'énergie interne, elle se

fragmentera peu. Si au contraire l'énergie est supérieure, le courant ionique atteint un seuil, on observera plus de fragmentations secondaires qui sont difficilement interprétables. Au bout du compte, dans les deux cas, la sensibilité de l'instrument diminue ou n'augmente pas et la quantité d'informations structurales diminue.

Cette méthode est adaptée pour des échantillons sous forme gazeuse. De ce fait, avec cette méthode, si les échantillons sont sous forme liquide ou solide, ils devront être vaporisés au préalable.

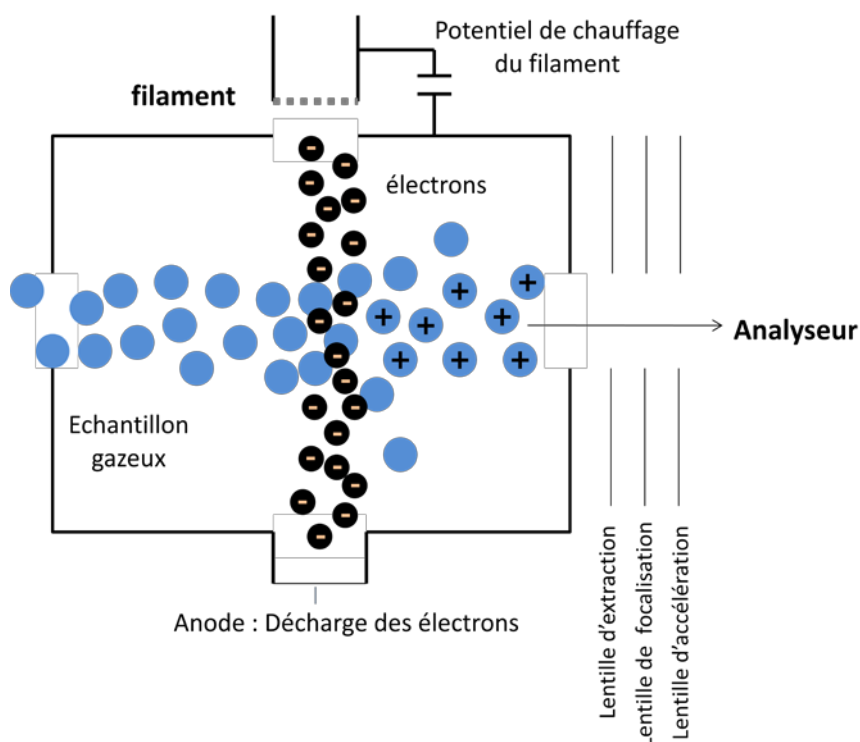


Figure 5: Schéma de principe de l'ionisation par impact électronique

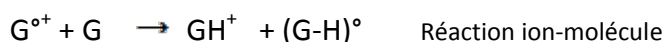
- L'ionisation Chimique (IC)

Comme l'ionisation par impact électronique, cette technique nécessite que l'échantillon soit sous forme gazeuse pour effectuer l'ionisation. L'ionisation est induite par la collision d'un plasma d'ions (issus d'un gaz ionisé) avec les molécules de l'échantillon via une réaction ion-molécule.

Ce gaz ionisé est issu de l'interaction d'un gaz réactif avec des électrons. Après une série de collisions, il produit un plasma d'ions extrêmement réactifs. Ce plasma est confiné au centre

de la source par des lentilles électrostatiques. Pour que le nombre de collisions par unité de temps soit suffisant, la pression à l'intérieure de la chambre d'ionisation doit être « importante », typiquement elle est de l'ordre de 10^{-1} à 1 mbar. En fonction du gaz réactif utilisé, l'ionisation peut se dérouler de manières différentes :

Par protonation : ionisation assimilable aux réactions acide-base. Le gaz ionisé (GH^+) transfère à la molécule étudiée (M) un proton. On obtient une réaction du type :



L'ion MH^+ est un ion pseudo-moléculaire (pic à M+1) de relativement faible énergie interne, qui se fragmentera peu.

Par échange de charge : Comme les électrons ionisent le gaz réactif par échange de charge, certains gaz peuvent ioniser de la même manière l'échantillon.



L'ionisation chimique est une ionisation plus « douce » que l'ionisation électronique. En effet, l'excès d'énergie transmis à l'ion formé est moins important que pour l'impact électronique. Il aura donc moins tendance à se fragmenter pour cause d'instabilité. Le radical cation moléculaire ($\text{M}^{\circ+}$) ou pseudo-moléculaire (MH^+) est plus facilement observable.

Lorsque l'échantillon est sous forme liquide, il est possible de procéder à une variante de l'ionisation chimique, appelée ionisation chimique par désorption (DIC). L'échantillon, sous forme liquide est déposé sur un filament. Lorsque que le solvant s'est évaporé, ce filament est recouvert d'un mince film solide de la substance à analyser. Il est alors introduit dans la chambre d'ionisation puis, chauffé. Des molécules gazeuses sont produites. L'ionisation chimique peut alors commencer.

- Ionisation par désorption de champ (FD : Field Desorption)

L'ionisation par désorption de champ (ou effet de champ) est obtenue par l'application d'un gradient de potentiel de l'ordre d'environ 10^8 V/cm (ordre de grandeur de la force qui lie un électron à un noyau) sur un échantillon.

Pour obtenir ce gradient de potentiel, il est nécessaire de former un cône effilé appelé « cône de Taylor » dont le rayon de courbure est à l'échelle de quelques atomes. Ce cône est formé suite à l'application d'une différence de potentiel entre une pointe recouverte par l'échantillon et d'une électrode (quelques kilovolts entre quelques millimètres).

Afin que l'échantillon puisse former un cône de Taylor, il doit être rendu liquide. Par exemple, il est possible de le chauffer suite au passage d'un courant électrique à travers celui-ci.

- Ionisation par bombardement d'ions (méthode SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) ou d'atomes rapides (méthode FAB : Fast Atom Bombardment)

Ces deux types d'ionisation sont très similaires. Elles consistent à focaliser sur un échantillon un faisceau d'atomes neutres et lourds (Ar, Xe ou Kr), animés de grande vitesse pour la méthode FAB, et un faisceau d'ions pour la méthode SIMS (Figure 6). Ceci va entraîner une cascade de collisions, qui va mener à des échanges de quantités de mouvement à la surface de l'échantillon. Des atomes, des ions et des molécules neutres sont alors émis des premières couches mono atomiques de l'échantillon dont une petite fraction sera ionisée lors de l'échappement de la surface par l'interaction entre le nuage électronique de l'atome ou de la molécule et celui de la surface de l'échantillon.

Pour la méthode FAB, l'échantillon est déposé, sur le méplat métallique d'une canne d'introduction, en mélange avec une matrice liquide à faible tension de vapeur, susceptible de céder des protons (le plus souvent du glycérol ou diéthanolamine). Cette méthode est adaptée pour l'analyse de molécules polaires de haut poids moléculaire (peptides, protéines, nucléosides, saccharides, antibiotiques et sels d'acides minéraux).

Pour la méthode SIMS, on trouve deux types d'instruments : les analyseurs de masse d'ions secondaires et les microsondes. Cette méthode est adaptée aux échantillons non volatiles et thermiquement instables.

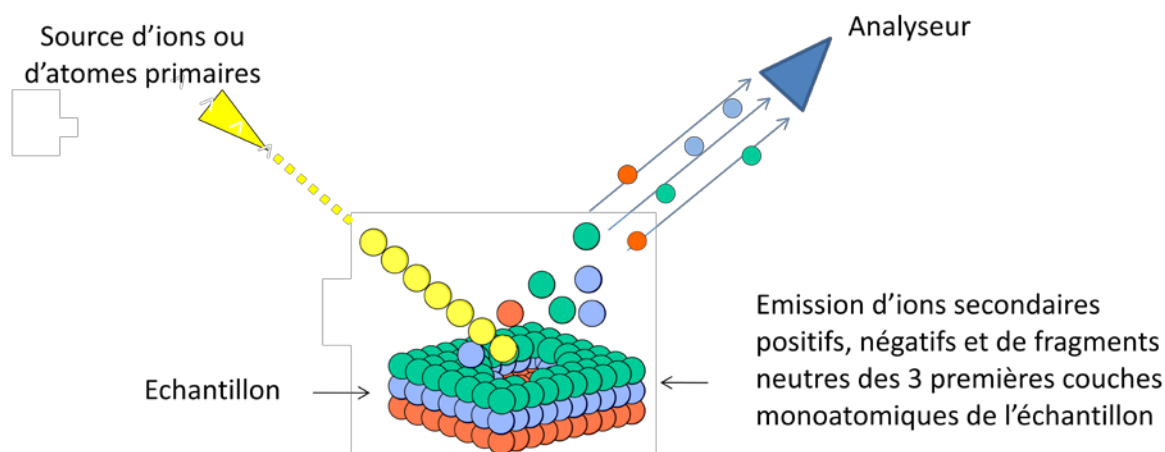


Figure 6 : Principe de l'ionisation SIMS et FAB

- Ionisation par Désorption/ionisation Laser (DL)

Le principe de cette méthode est de focaliser un faisceau laser sur les composés à analyser. En fonction de la capacité de l'échantillon à absorber le rayonnement et des caractéristiques de l'impulsion du laser (densité d'énergie, durée d'impulsion, longueur d'onde), l'énergie apportée va vaporiser et ioniser les molécules. Un plasma peut se former, à l'intérieur duquel l'échantillon va pouvoir s'ioniser par des réactions ions-molécules. Ce processus d'ionisation est très énergétique. Il entraîne une fragmentation importante des composés analysés.

- Ionisation par désorption/ionisation laser assisté par matrice (MALDI : Matrix Assisted Laser desorption/ionisation)

Cette technique est largement utilisée pour des molécules de haut poids moléculaire (> 1000 Da⁸ car au dessous de ce seuil apparaissent les constituants de la matrice) dont l'observation de l'ion pseudo-moléculaire est souhaitée. En effet, cette ionisation est dite « douce ». Le processus d'ionisation par MALDI se décompose en deux étapes (Figure 7). Dans un premier temps, l'échantillon est mélangé avec un solvant et une autre solution appelée matrice. Ce mélange est ensuite déposé sur un support spécifique. Après que le solvant se soit vaporisé, il se forme à la surface du support un cristal où l'échantillon est présent en minorité par rapport au nombre de molécules de la matrice liquide : effet de co-cristallisation de

⁸ Da ou daltons. Un dalton est égal à l'unité de masse unifiée (u) (IUPAC, 1997).
 $1u = m_u = (1/12)m(^{12}\text{C})$ (Lide, 2006)

l'échantillon et de la matrice photosensible. La matrice sert de vecteur d'énergie entre le faisceau laser et la molécule d'échantillon. La deuxième étape de ce procédé consiste alors à focaliser un faisceau laser sur le support. Les molécules de la matrice, étant en large excès, vont absorber l'énergie. Il se produit un échauffement local, des micro-explosions, des collisions et un transfert de charges. Les molécules sont alors excitées et vont se sublimer menant par la même occasion à l'ionisation et à la désorption de l'échantillon. Les phénomènes conduisant à l'ionisation du composé analysé sont néanmoins encore mal connus. Plusieurs procédés ont été proposés : le transfert de proton, la désorption d'ions préformés, les réactions ions-molécules ou encore la photo-ionisation.

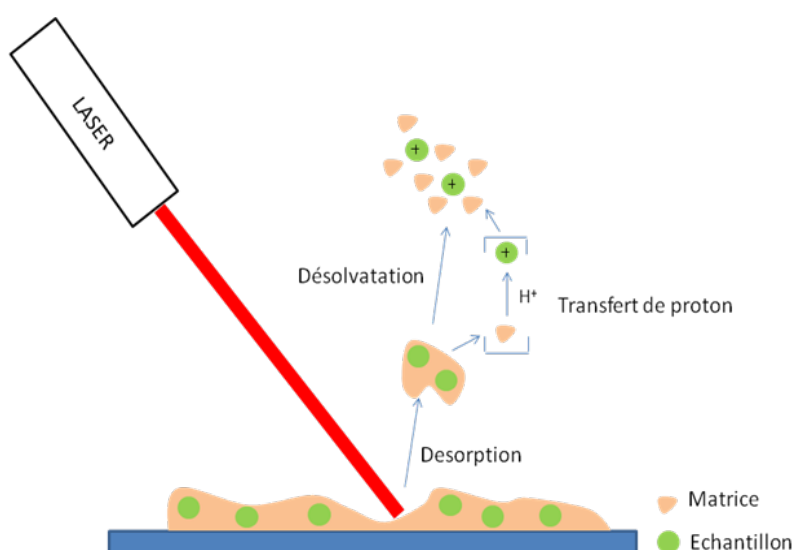


Figure 7 : Schéma de principe de l'ionisation MALDI. Schéma tiré de De Hoffman and Stroobant (2005)

- Ionisation par source plasma à couplage inductif (ICP : Inductively Coupled Plasma) ou torche à plasma

Cette technique permet d'identifier et quantifier des éléments à l'état de trace. Elle est adaptée pour des échantillons sous forme gazeuse, liquide ou solide. La Figure 8 représente un schéma de principe de l'ionisation par ICP.

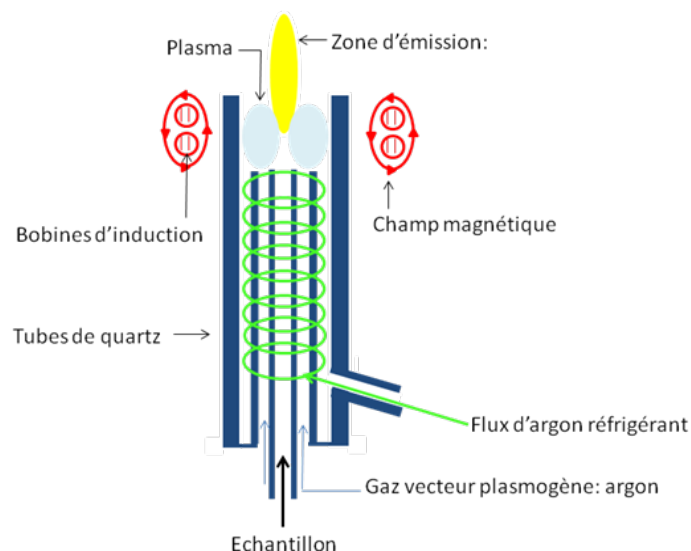


Figure 8 : Schéma d'une source d'ionisation par source plasma à couplage inductif

Cette technique consiste à nébuliser l'échantillon dans un plasma d'argon (ou d'autres gaz rares). En effet, à la température du plasma, qui peut atteindre jusqu'à 10 000 K, l'échantillon est vaporisé et atomisé. Ceci est réalisé à pression atmosphérique. Dans ces conditions, le nombre de collisions est important et entraîne l'ionisation des molécules. Ce plasma est formé suite à l'introduction d'un flux d'argon dans une cavité en quartz dans laquelle règne un champ électromagnétique radiofréquence intense, généré par le passage d'un courant alternatif dans les bobines d'induction.

- Ionisation par thermospray (TSP)

Ce processus d'ionisation nécessite que l'échantillon soit sous forme liquide dans un solvant contenant un sel. Il est alors introduit dans un capillaire métallique, qui est chauffé par le passage d'un courant électrique. La solution est alors projetée à vitesse supersonique (Figure 9), entraînant sa nébulisation, c'est-à-dire la formation de fines gouttelettes contenant des ions et des molécules de l'échantillon et du solvant. Les ions sont formés directement suite à leur désorption des gouttelettes. Ils se trouvent alors dans une enceinte sous vide, à l'intérieur de laquelle se trouve un champ électrique qui en combinaison avec des électrodes de focalisation vont entraîner une migration des ions vers l'analyseur sous l'effet d'un potentiel.

On peut noter que si la solution contenant l'échantillon est exempte de la présence d'un sel, l'échantillon ne s'ionise pas et une méthode d'ionisation après la zone de nébulisation doit être ajoutée.

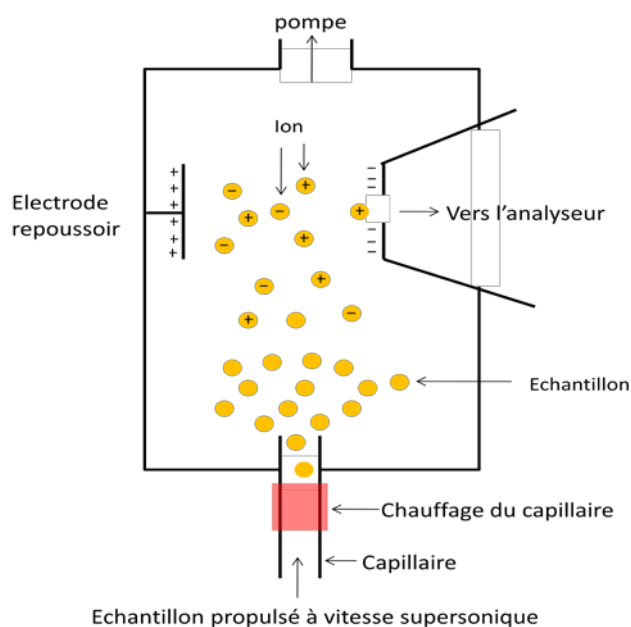


Figure 9: Schéma d'une ionisation par thermospray

- Ionisation par électrospray (ESI)

L'ionisation par électrospray n'est adaptée qu'aux échantillons liquides, et préférentiellement aux « grosses » molécules dont la masse excède 1000 daltons, comme les peptides, les composés organométalliques, les polymères. Une solution est introduite dans un capillaire métallique auquel une différence de potentiel est appliquée (Figure 10). Les ions contenus dans la solution vont alors migrer vers l'extrémité du capillaire sous l'effet du champ électrostatique. Il va alors se former un cône à l'extrémité de celui-ci appelé cône de Taylor (à l'échelle de quelques atomes) duquel de petites gouttelettes chargées seront émises lorsque le champ électrique sera assez intense (de l'ordre de quelques kV). Le solvant s'évaporant, elles vont ensuite devenir de plus en plus petites. La densité de charges augmente et les forces de répulsion coulombiennes vont devenir supérieures aux forces de cohésion des gouttes. La limite de Rayleigh⁹ est alors atteinte, les gouttelettes se divisent en

⁹ La limite de Rayleigh est le point où les répulsions coulombiennes entre les charges égalent les forces cohésives de la tension de surface du liquide

des gouttelettes de plus en plus fines jusqu'à former des nano-gouttelettes. Les phénomènes qui mènent ensuite à la vaporisation de ces gouttelettes restent encore mal connus. Plusieurs modèles ont été proposés. Done et al. (1968) ont suggéré que les ions en phase gazeuse étaient produits suite à l'évaporation du solvant après une énième division des gouttelettes. Iribarne et Thomson (1976) ont avancé que les ions étaient produits en phase gazeuse par désorption de champ.

Cette évaporation produit un transfert des charges des molécules du solvant sur la molécule. Il se forme alors des ions multichargés, pseudo-moléculaires, qui sont extraits, focalisés puis séparés suivant leur rapport m/z (où $z \geq 1$). C'est la méthode d'ionisation la plus douce.

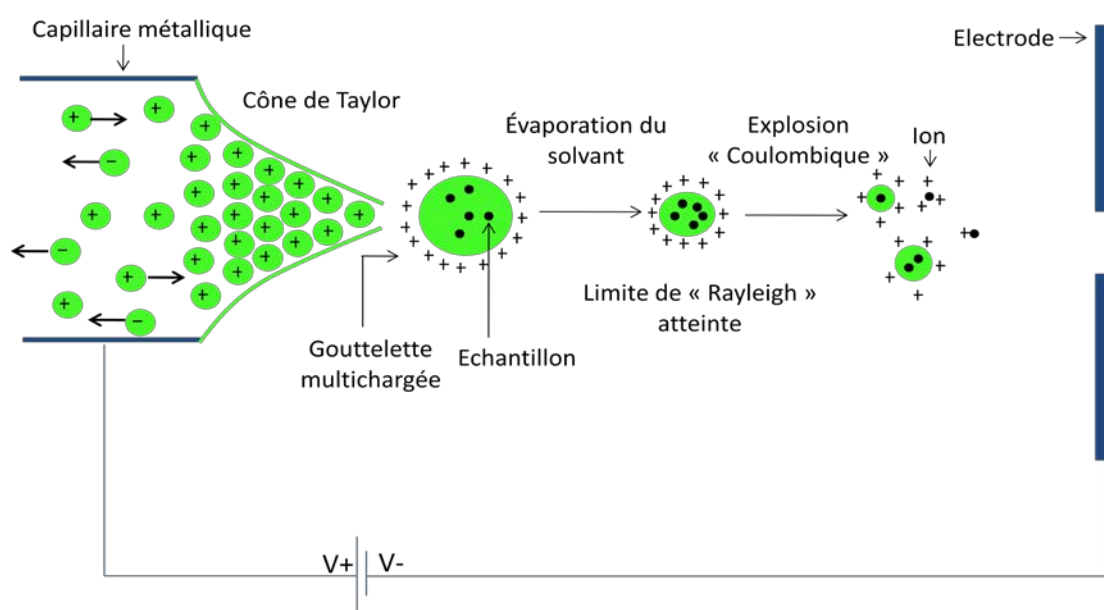


Figure 10 : Principe de l'ionisation par électrospray. Cette illustration est adaptée du site de l'université de Bristol <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/esi-ionisation.html>

- l'ionisation par impact à vitesse élevée sur une cible métallique (IVEC)

L'ionisation de l'échantillon par impact à vitesse élevée sur une cible métallique a été utilisée par plusieurs instruments spatiaux ayant pour but d'analyser des grains cométaires ou des particules interstellaires. Cette technique sera décrite dans le cadre d'utilisation de ses spectromètres de masses embarqués.

Celle-ci est basée sur l'impact de l'échantillon à une vitesse très élevée (de l'ordre de quelques km/s à quelques dizaines de km/s) avec une cible métallique. Lors de cette collision, l'échantillon va être pulvérisé et subir une très forte augmentation de sa

température, conduisant à la formation d'un plasma contenant des ions, des atomes et des molécules de l'échantillon.

2.1.1.c Analyseurs en masse

Après avoir produit des ions en phase gazeuse, il est nécessaire de les séparer en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) afin d'identifier la nature des composés à analyser. Comme pour les sources d'ionisation, il existe aussi de nombreux analyseurs en masse. Ils peuvent être classés de manière arbitraire en deux catégories : les analyseurs à balayage qui détectent tour à tour les ions de différentes masses au cours du temps et ceux qui sont capable d'emblée de tous les détecter. Tous ces analyseurs se différencient notamment par leurs gammes de masse de travail (valeur limite du rapport m/z mesurable), leur résolution (capacité à séparer deux pics voisins), leur précision (justesse des rapports m/z mesurés), leur limite de détection.

Dans cette section, seront présentés les analyseurs en masse les plus courants.

- Les quadripôles

Le principe des quadripôles consiste à jouer sur la stabilité des trajectoires des ions introduits dans l'analyseur pour les séparer selon leur rapport m/z . Ces analyseurs sont constitués de quatre électrodes parallèles (Figure 11). Ces électrodes sont assujetties, deux à deux, à des potentiels opposés ϕ_0 et $-\phi_0$.

$$\phi_0 = U + V \cdot \cos \omega t \text{ et } -\phi_0 = -U + V \cdot \cos \omega t \text{ (Eq. 2.1)}$$

où ϕ_0 correspond au potentiel appliqué, U à la tension continue, V à la tension alternative, ω à la fréquence angulaire telle que $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du champ alternatif et t au temps.

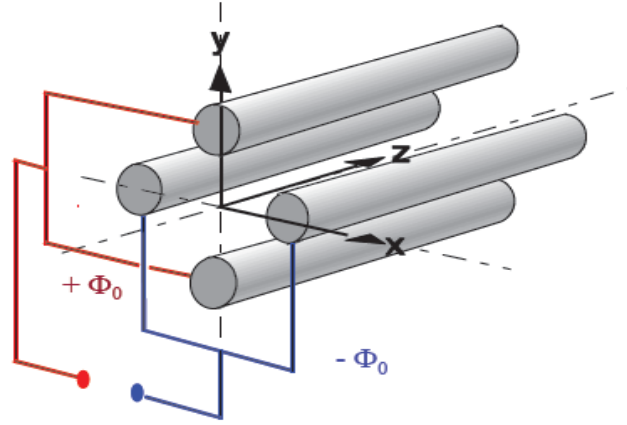


Figure 11 : Schéma d'un analyseur quadripolaire

Lorsque les ions entrent dans le quadripôle, les forces, résultante de l'application simultanée de la tension continue et de la tension alternative radiofréquence, vont alors définir des zones de stabilité pour lesquelles les ions arriveront jusqu'au détecteur.

La relation suivante (Eq. 2.2) donne l'expression du potentiel électrique ϕ en un point du plan xOy.

$$\Phi = (U - V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où r_0 est le rayon du cercle inscrit entre les 4 barres.

La trajectoire d'un ion de masse m et de charge ze , entrant à l'intérieur de l'analyseur avec une vitesse v , dans la direction z , est alors décrite grâce aux trois équations différentielles suivantes :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + x \cdot \frac{2ze}{mr_0^2} \cdot (U - V \cos \omega t) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + y \cdot \frac{2ze}{mr_0^2} \cdot (U - V \cos \omega t) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

En posant $\zeta = \frac{\omega t}{2}$, $a_x = -a_y = \frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2}$ et $q_x = -q_y = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2}$, les trois équations différentielles précédentes prennent alors la forme des équations différentielle de Mathieu dont les solutions ont été présentées en 1868 (Mathieu, 1868).

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + x \cdot (a_x - 2q_x \cos 2\zeta) = 0 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} - y \cdot (a_y - 2q_y \cos 2\zeta) = 0 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$\frac{d^2z}{d\zeta^2} = 0 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

En faisant varier les valeurs de U et de V, on peut ainsi favoriser des trajectoires dites stables, dans les deux directions des plan xOz et yOz pour des ions ayant des masses données : c'est-à-dire qu'on peut optimiser les valeurs de U et de V pour que seuls les ions d'une gamme de masse étroite (environ 0,5 Da) donnée puissent atteindre le détecteur.

Un quadripôle se comporte comme un filtre passe-haut et passe-bas: l'ion doit être suffisamment lourd pour ne pas être éliminé par le filtre de haute masse (passe-haut) dans le plan xOz et suffisamment léger pour ne pas être retiré par le filtre de faible masse (filtre passe-bas) dans le plan yOz.

- Piège à ion quadripolaire ou trappe ionique

Ces analyseurs permettent de piéger des ions de différentes masses grâce à un pseudo-puit de potentiel, puis de les l'expulser de manière sélective suivant leur rapport m/z vers le détecteur. Fonctionnant sur un principe voisin du quadripôle, la trappe ionique est remarquable par son encombrement réduit et son faible coût.

Ils sont composés d'une électrode circulaire appelée électrode annulaire et de part et d'autre de l'espace central, de deux électrodes sphériques appelées électrodes chapeau ou calotte (supérieure et inférieure) (Figure 12). Le volume délimité par ces trois électrodes, constitue à la fois la source et le filtre de masse. Comme pour les analyseurs quadripolaires, des potentiels opposés sont appliqués sur les calottes et sur l'électrode circulaire, respectivement $-\phi_0$ et ϕ_0 .

Les ions subissent l'effet des champs électriques suivant les trois dimensions, ils sont ainsi piégés à l'intérieur de l'analyseur et suivent une trajectoire oscillante qui peut une nouvelle fois être définie par les équations de Mathieu précédemment présentées. Dans ce cas, il faut toutefois prendre en compte dans ses équations une nouvelle dimension z.

Il existe plusieurs processus permettant d'éjecter par la suite les ions du piège. L'un d'entre eux est décrit ci-dessous :

Tous les ions de même masse oscillent suivant une fréquence similaire. Afin de les introduire dans le détecteur, une tension alternative de fréquence égale à la fréquence propre d'oscillation suivant l'axe des z est appliquée aux calottes. La trajectoire de l'ion est alors perturbée suivant cet axe et il est alors expulsé dans le détecteur.

Pour que cette technique fonctionne bien, il est nécessaire que le nombre d'ions à l'intérieur de la trappe ne soit pas trop important.

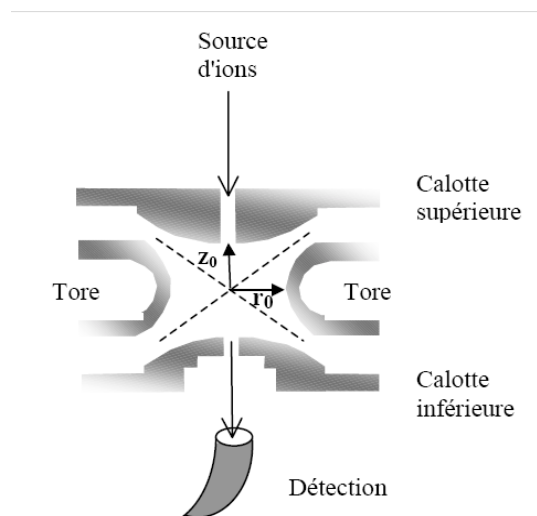


Figure 12: Schéma de principe d'un piège à ion quadripolaire. Cette figure est tirée de Laprévote (2001)

- Les analyseurs à simple focalisation

Secteurs magnétiques (B)

Ces analyseurs sont basés sur la capacité d'un champ magnétique à modifier les trajectoires des ions en fonction de leur rapport m/z (Figure 13). En effet, après avoir été accélérés par une différence de potentiel, V_s , les ions, de masse m et de charge $q = ze$, entrent dans l'analyseur en ayant acquis une énergie cinétique E_c :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = q \cdot V_s \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Ils traversent alors un champ magnétique, d'intensité B , crée par exemple par un aimant. Leurs trajectoires deviennent alors circulaires (uniformes de rayon r) sous l'effet des forces centrifuge, F_C , et magnétique, F_M , aussi appelé force de Lorentz:

$$\|\vec{F}_C\| = \frac{m.v^2}{r} \quad (\text{Eq. 2.10}) \quad (r \text{ représente le rayon de courbure de la trajectoire})$$

$$\|\vec{F}_M\| = qv.B \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Où $\|\vec{F}_C\|$ est l'intensité de la force centrifuge, $\|\vec{F}_M\|$ est l'intensité de la force magnétique.

Le rayon des trajectoires circulaires varie en fonction de la masse de l'ion comme le montre l'équation suivante :

$$r = \frac{\sqrt{2mE_c}}{qB} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Si B varie, m/z varie. Le spectre de masse s'obtient alors par un balayage du champ magnétique.

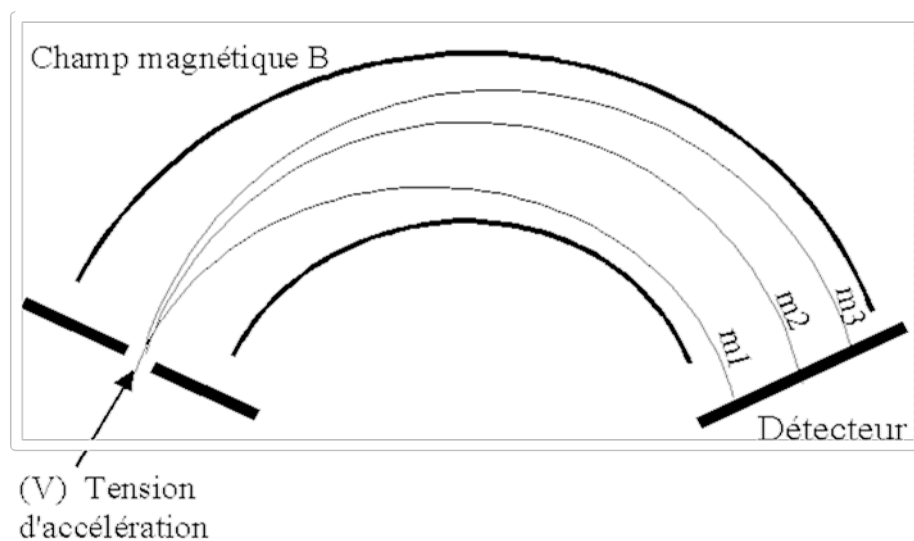


Figure 13: Description d'un analyseur à secteur magnétique. Soit trois ions avec des rapports m/z différents m_1 , m_2 et m_3 qui voient leur trajectoire se modifier sous l'effet du champ magnétique. L'ion ayant le rapport m/z le plus faible a le rayon de courbure le plus court.

Secteurs électrostatiques (E)

Les secteurs électrostatiques ne sont pas des analyseurs permettant de séparer les ions en fonction de leur masse. Néanmoins, ils sont utilisés, combinés à des secteurs magnétiques pour réaliser des analyseurs à double focalisation. Je présenterais les secteurs électrostatiques dans cette partie.

Lorsqu'un ion, de masse m , de charge q et de vitesse v , est soumis à un champ électrostatique radial, créé dans un secteur électrostatique, sa trajectoire peut devenir circulaire si la force électrique d'intensité E , induite par le champ électrostatique, s'équilibre avec la force centrifuge (Eq. 2.13) :

$$qE = \frac{m.v^2}{r} \quad (\text{Eq. 2.13}) \quad (r \text{ étant le rayon de courbure de la trajectoire})$$

Lorsque leur énergie cinétique, E_c , est réintroduite dans l'équation 2.13, on observe que le rayon de courbure de la trajectoire est dépendant de l'énergie cinétique (Eq. 2.14) :

$$r = \frac{\sqrt{2E_c}}{qE} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Les secteurs électrostatiques ne sont pas des analyseurs en masse mais en énergie cinétique (Figure 14) comme le rayon de courbure de leur trajectoire le montre. En spectrométrie de masse, ils peuvent être combinés avec des secteurs magnétiques.

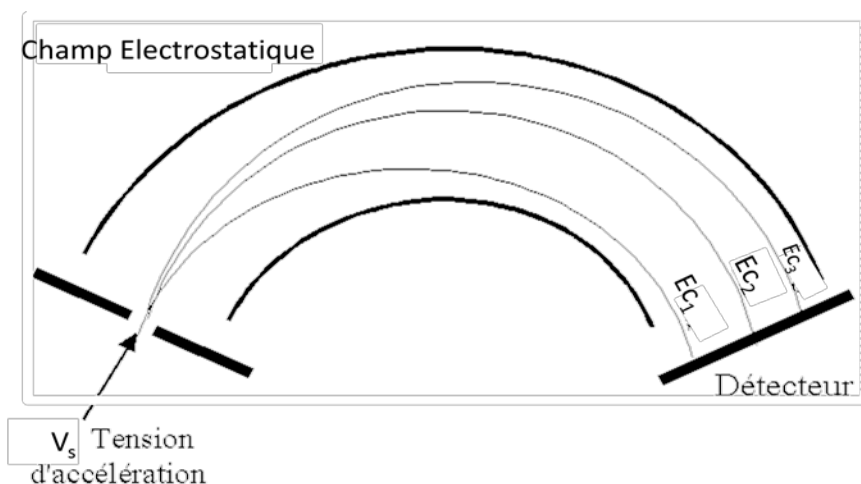


Figure 14: Description d'un analyseur à secteur électrostatique. Soit trois ions ayant des énergies cinétiques différentes (E_{c1} , E_{c2} , E_{c3}) qui voient leur trajectoire se modifier sous l'effet du champ électrostatique. L'ion ayant l'énergie cinétique la plus faible aura le rayon de courbure le plus court.

- Les analyseurs à double focalisation (Les analyseurs magnéto-électrostatiques (EB ou BE))

Afin de séparer en masse les ions, il est possible de combiner les effets des champs magnétiques et électrostatiques. De manière générale, les analyseurs magnéto-électrostatiques sont constitués d'un secteur électrostatique suivi d'un secteur magnétique. Les ions sont ainsi tout d'abord triés en fonction de leur énergie cinétique, puis en fonction de leur masse. Le tri en énergie cinétique est une étape importante.

En effet, si deux ions de mêmes rapport m/z ont des énergies cinétiques différentes alors le rayon de courbure de leurs trajectoire le sera aussi (c.f. Eq 2.12), ce qui entrainera de ce fait une baisse de la résolution en masse.

- les analyseurs à temps de vol

Le principe de cet analyseur est d'identifier des ions par leur temps de vol. Il repose sur la relation qui lie masse et vitesse des ions. Ces ions sont arrachés à l'échantillon avec une énergie initiale propre, puis accélérés à une énergie cinétique définie et enfin laissés libres d'interactions (électrique et magnétique) le long d'un parcours de distance définie avant d'arriver jusqu'à un détecteur.

Lorsque les instants de départ et d'arrivée des ions émis (de charge $q=ze$) sont connus, leur temps de vol, t , et leur rapport masse sur charge (m/z) peuvent être calculés par les relations suivantes :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = qV_s = zeV_s \text{ avec } q = ze \quad (\text{Eq. 2.15})$$

$$t = \frac{d}{v} \Rightarrow t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{d^2}{2eV_s} \right) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

avec E_c l'énergie cinétique de l'ion, m sa masse, v sa vitesse, q sa charge, V_s le potentiel auquel il est soumis, d la distance entre l'échantillon et le détecteur.

Il y a une relation de proportionnalité entre le rapport m/z des particules et leur temps de vol. Plus elles sont légères, plus elles sont rapides.

Si la dispersion spatiale, temporelle et énergétique des ions émis est trop importante, la résolution en masse de l'analyseur chute. Plusieurs techniques permettent de résoudre ces problèmes dont notamment le réflectron.

Le réflectron, permet de refocaliser d'un point de vue temporel les ions de même rapport m/z . C'est un miroir électrostatique épais, qui permet d'inverser la direction des trajectoires des ions grâce à l'application de champ(s) électrique(s). Il retarde dans le temps des ions rapides par rapport à des ions lents (ayant du même rapport m/z) (Figure 15). Le retard est d'autant plus important que l'énergie cinétique relative de l'ion est grande. Ce retard est ajusté de manière à compenser l'avance que les ions plus énergétiques acquièrent dans la partie temps de vol (hors réflectron). Ces ions arriveront sur le détecteur au même instant, limitant ainsi les incertitudes en masse.

Par la suite, je nommerai RTOF les analyseurs temps de vol constitués d'un réflectron et TOF ou analyseur linéaire, les analyseurs n'en contenant pas.

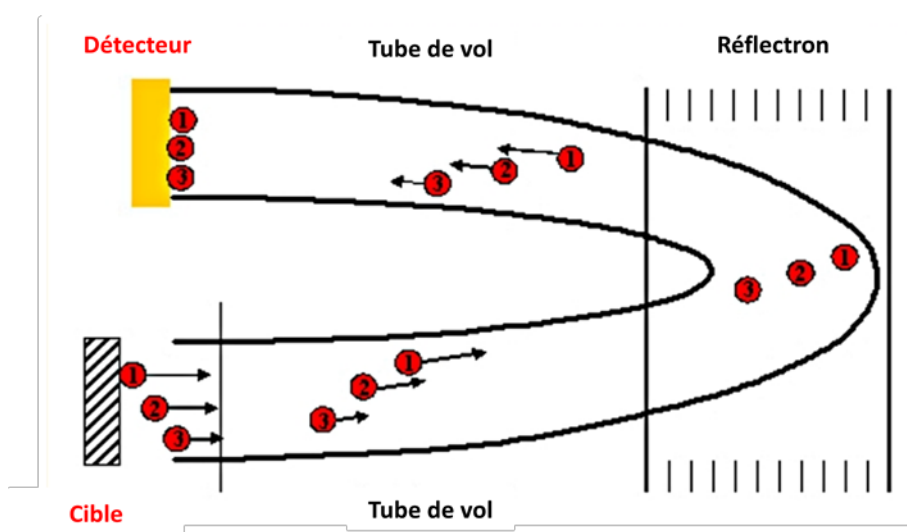


Figure 15 : Schéma d'un réflectron. Il augmente le temps de transit des ions les plus énergétiques de manière à compenser leur différence d'énergie cinétique initiale. Ainsi, les ions de même rapport m/z arriveront en même temps au détecteur. Les ions 1, 2 et 3 ont le même rapport m/z mais des énergies cinétiques différentes (initialement l'ion 3 a l'énergie cinétique la moins élevée). Ce schéma est adapté du site internet suivant <http://cbm.cnrs-orleans.fr/spip.php?rubrique95>

- Les analyseurs à résonance cyclotronique d'ions (FT-ICR : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)

Pour cette technique, la détermination du rapport m/z des ions repose sur la mesure de leur fréquence de rotation dans un champ magnétique. En effet, les ions sont introduits dans l'analyseur où il règne un champ magnétique fort suivant l'axe Z. En théorie tout ion, de charge q , de vitesse v étant soumis à un champ magnétique uniforme (B), subit une force de Lorentz (F_B , Eq. 2.17). Si les effets de la force centrifuge (F_c , Eq 2.18) et de la force de Lorentz s'équilibrent, la trajectoire de l'ion devient alors circulaire et uniforme. Ce mouvement de rotation est nommé mouvement cyclotronique. La fréquence de rotation cyclotronique(V_c) peut alors être calculée (Eq 2.19). Elle est indépendante de la vitesse initiale des ions et inversement proportionnelle au rapport m/z .

$$\| \vec{F}_B \| = qvB \text{ (Eq 2.17)}$$

$$\| \vec{F}_c \| = \frac{m.v^2}{r} \text{ (Eq 2.18)}$$

$$qvB = \frac{m.v^2}{r} \Rightarrow V_c = \frac{qB}{2\pi m} = \frac{v}{2\pi r} \text{ (Eq 2.19)}$$

Cependant, tous les ions piégés dans l'analyseur ont des positions et des rayons d'orbites différentes dues au fait qu'ils ont été produits à des moments différents et avec des énergies cinétiques différentes. Afin de mesurer leur fréquence de rotation, il est nécessaire que les ions de même rapport m/z soient en phase et qu'ils aient des rayons d'orbites similaires. Une phase dite d'excitation des ions (Figure 16), servant à remettre en phase les ions de même rapport m/z est donc indispensable pour leur détection. Elle est réalisée en soumettant les ions à une différence de potentiel alternative dont la fréquence est justement la fréquence cyclotronique d'ions d'un rapport m/z précis. Cela a pour effet d'accroître l'énergie cinétique et les rayons des orbites de ces ions, mais aussi de les remettre en phase. Il est possible d'exciter l'ensemble des ions en balayant les fréquences de résonance de tous les ions. Le courant induit par ces rotations est mesuré via deux plaques de détection. Après traitement par transformée de fourier (TF), le signal mesuré permet d'accéder au rapport m/z .

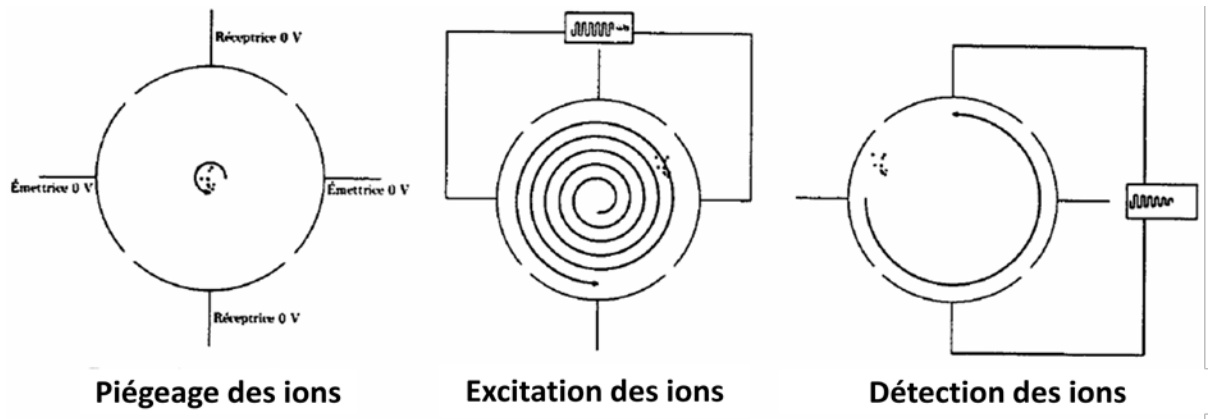


Figure 16 : Les différentes étapes menant à la mesure du rapport m/z des ions analysés par FT-ICR. Cette figure est tirée Van der Rest (2003)

- Orbitrap

Le principe de cet analyseur a été présenté dans Makarov (2000) et Hu et al. (2005).

Cet analyseur (Figure 17) est composé :

- de deux demi-électrodes extérieures creuse en forme de tonneau,
- une électrode intérieure en forme de fuseau placée, coaxialement par rapport aux premières.

Les ions sont injectés dans le volume intérieur aux électrodes et tournent autour de l'électrode interne en oscillant selon l'axe z . En effet, les tensions appliquées aux électrodes produisent un champ électrostatique quadropolaire (Eq. 2.20) du fait de leurs formes et de leur agencement spécifique :

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \cdot \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} \cdot R_m^2 \cdot \ln \left(\frac{r}{R_m} \right) + C \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Où r et z sont les coordonnées cylindriques, k est la courbure du champ, C est une constante, R_m est le rayon caractéristique de l'électrode intérieure.

Les ions de même rapport m/z oscillent selon l'axe z avec la même fréquence (Eq. 2.21) :

$$\omega = \sqrt{\frac{z}{m} \cdot k} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Le signal engendré par l'oscillation des ions est mesuré de manière différentielle entre les deux moitiés de l'électrode creuse. Il est ensuite traité par transformée de Fourier afin de mesurer les fréquences de rotation d'oscillations autour de l'électrode centrale de ces ions ; le rapport m/z peut ensuite être déduit de l'équation 2.21.

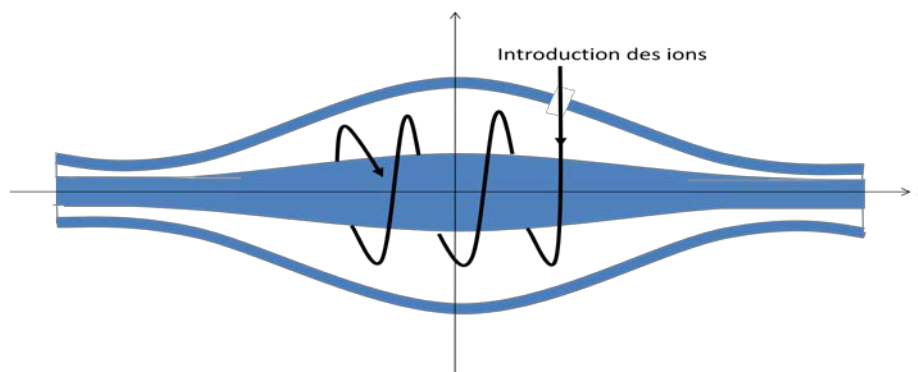


Figure 17 : Schéma de principe de l'orbitrap

2.1.1.d Les détecteurs

Ce paragraphe a pour but de présenter différents types de détecteurs utilisés en spectrométrie de masse. Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive.

- les plaques photographiques

Ce sont les premiers détecteurs à avoir été utilisés pour la spectrométrie de masse. Ces plaques recouvertes de bromure d'argent sont situées juste après l'analyseur. L'intensité du flux des ions est déduite de la couleur des plaques. En effet, elles se noircissent sous l'effet de l'impact des ions.

- Les cages de Faraday

Les cages de Faraday sont un ensemble d'électrodes dont l'une d'entre elles est reliée à un électromètre. Lorsque les ions de charge q sont injectés dans la cage de Faraday, ils percutent l'électrode de mesure et lui communiquent leurs charges. Le courant de décharge induit est alors mesuré par l'électromètre. Les autres électrodes servent à minimiser les courants secondaires. En effet l'ion injecté peut avoir une énergie suffisante pour générer des particules secondaires chargées électriquement. Ces particules secondaires sont

repoussées de l'électrode de mesure par un champ électrique généré par une tension électrique appliquée sur une deuxième électrode.

- Les multiplicateurs d'électrons

Le principe de ces détecteurs consiste à amplifier le courant d'électrons produit suite aux collisions des ions avec la surface du détecteur. Il se déroule en trois étapes. Dans un premier temps, les ions sont convertis en électrons. Puis, ils sont multipliés pour amplifier le signal. La dernière étape consiste à mesurer le courant d'électrons produits.

Pour cela, ces détecteurs sont recouverts ou dopés d'un matériau qui libère facilement des électrons. Il existe plusieurs variantes : dynodes discrètes (dynodes séparées) ou continues (channeltron, microcanaux).

- Les détecteurs à microcanaux

Ces détecteurs (Figure 18) sont basés sur le même principe que les multiplicateurs d'électrons. Ils peuvent être considérés comme une suite de multiplicateurs d'électrons disposés en nids d'abeilles (une sorte de plaque photographique électronique). La galette microcanaux transforme une charge en 10^4 charges électriques.

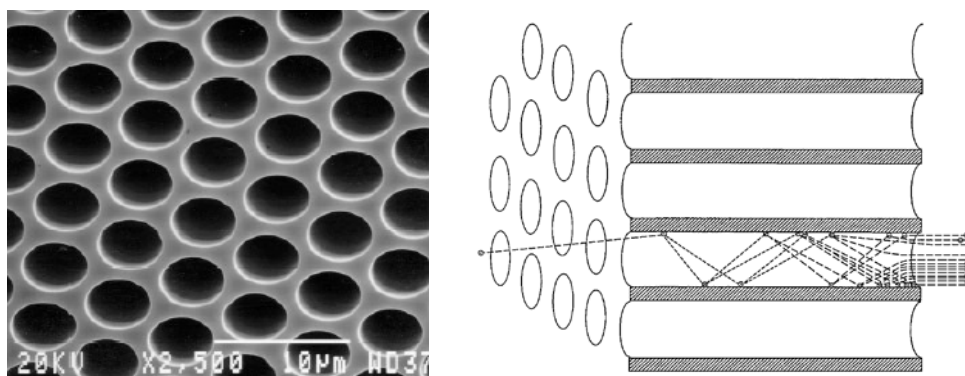


Figure 18 : Schéma de gauche : galette microcanaux, schéma de droite : amplification du signal reçu par le détecteur dans les pores de la galette microcanaux. Lorsqu'un ion secondaire heurte la paroi intérieure de la galette microcanaux, des électrons sont émis. Ce phénomène amplifie le signal reçu par le détecteur.

- Les électrodes de détection

Les analyseurs en masse comme le FTICR ou Orbitrap détectent les ions de différents rapports m/z en mesurant des fréquences de rotation ou d'oscillation. Comparée aux autres

analyseurs, la détection des ions se fait donc différemment. Elle est réalisée grâce à des électrodes par la mesure du courant électrique induit par le mouvement cohérent des ions à l'intérieur de l'analyseur. Le signal détecté correspond à la superposition des courants induits par les ions de différents rapports m/z .

2.1.1.e Traitement du signal

Afin de pouvoir exploiter le signal reçu par les détecteurs, c'est-à-dire obtenir des spectres de masse, celui-ci va passer à la suite du détecteur à travers plusieurs modules de traitement du signal. Le processus de traitement du signal va dépendre alors de nombreux paramètres. En effet, il sera notamment différent en fonction du type de détecteur utilisé ou encore en fonction de l'intensité du courant mesuré. Par exemple, pour Orbitrap ou les FTICR, le signal détecté correspond à la superposition des courants induits par les ions de différents rapports m/z . Il est alors nécessaire de calculer une transformée de Fourier pour déterminer les rapports m/z des ions analysés et ainsi pouvoir obtenir des spectres de masses. Le processus de traitement du signal sera plus spécifiquement détaillé pour le cas du TOFS SIMS présenté dans le chapitre 3 (§3.1.1.b).

2.1.1.f Limitations liées à la résolution

La résolution en masse d'un instrument est caractérisée par son aptitude à séparer des ions de rapport m/z très proches. Elle est définie par l'équation suivante :

$$R = \frac{m}{\delta m} \text{ (Eq. 2.22)}$$

Où m est la masse du centroïde du pic. Il existe plusieurs conventions pour définir δm (Figure 19) (IUPAC, 1997) :

- **(A)** Pour des pics isolés, δm correspond à la largeur d'un pic à une hauteur relative définie. Par exemple à 0.5 %, 1%, 5 %, 10 % ou encore 50 % de son maximum (H). Lorsque qu'on se place à 50 % de son maximum, on parle de FWHM : Full Width at Half Maximum.
- **(B)** Considérons deux pics d'intensités égales, respectivement aux masses m et $m+\delta m$, δm correspond au plus petit écart de masse, pour lequel la vallée qui les

sépare ne dépasse pas une fraction spécifique de la hauteur maximum d'un des deux pics (en général $h/H = 10\%$ ou 50%).

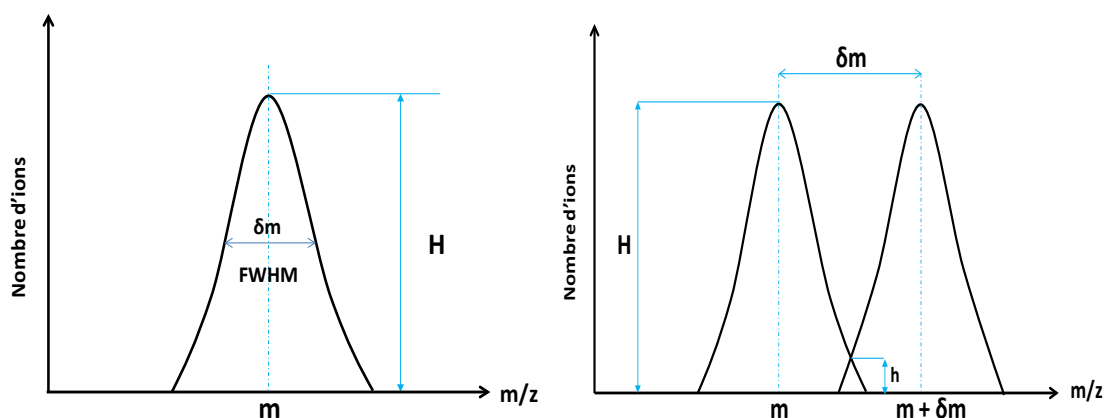


Figure 19 : Schéma illustrant la notion de résolution en masse selon la définition de l'IUPAC. Le schéma de gauche correspond à la définition (A) de δm , le schéma de droite correspond à la définition (B) de δm

Un autre paramètre, à prendre également en compte, est la précision ($\Delta m_e/m$) sur la mesure du rapport m/z . Ici Δm_e correspond à l'erreur commise sur la mesure du rapport m/z .

Le Tableau 5 résume certaines caractéristiques typiques des analyseurs précédemment présentés.

	Quadrupôle	Ion trap	TOF linéaire	TOF réflectron	Magnétique	FTCIR
Limite en masse	4000	6000	>1 000 000	10 000	20 000	30 000
Résolution (FWHM à 1000 Da)	2000	4000	5000	20 000	100 000	500 000
Exactitude en masse	0,01 %	0,01 %	0,02 %	0,001 %	< 0,001 %	< 0,0005 %

Tableau 5: Comparaison des caractéristiques principales des différents analyseurs. Cette table est issue de De Hoffman and Stroobant (2005)

Les valeurs de résolution en masse présentées dans le tableau ci-dessus correspondent aux valeurs maximales que peuvent atteindre ces analyseurs en laboratoire. En pratique, la plupart des instruments ont des résolutions plus faibles. Plus la résolution est faible, plus il devient difficile d'interpréter correctement les spectres de masse. Lorsque celle-ci n'est

pas assez élevée, le problème des interférences en masse rentre en jeu. Elles correspondent à la difficulté des analyseurs à séparer les signatures de composés ayant des masses voisines. Par exemple, les isotopes, les hydrures (molécules auxquelles un proton s'est ajouté) peuvent entraîner des interférences en masse.

2.1.2 Spectrométrie de masse et exploration du système solaire

2.1.2.a Missions non cométaires

Depuis les années 70, les spectromètres de masse ont été miniaturisés et embarqués à bord de sondes spatiales. Ils ont été voués à plusieurs types d'études complètement différentes (Palmer & Limero, 2001). Les deux principales applications de la spectrométrie de masse dans le domaine du spatial sont :

- L'étude des atmosphères ou des échantillons solides provenant des planètes intérieures ou géantes, de leurs satellites ou encore de petits corps
- Le suivi de la qualité de l'air dans les stations spatiales.

Ce document portera uniquement sur l'utilisation de cette technique pour l'analyse des atmosphères ou des échantillons solides des corps du système solaire.

La spectrométrie de masse revêt un intérêt particulier pour l'étude de l'origine et de l'évolution des corps analysés. En effet, elle peut permettre de déterminer la composition élémentaire, moléculaire et isotopique des échantillons analysés.

Ainsi pour la première fois, lors de la mission Apollo 15 en 1971, un spectromètre de masse a été envoyé dans l'espace afin de mesurer la composition de l'atmosphère de la Lune et rechercher des traces d'activité volcanique sur celle-ci (Hoffman, 1972). Après cela, une dizaine de missions ayant à leur bord des spectromètres de masse ont suivi. Ils ont eu pour objectifs l'étude de l'atmosphère de Mars et de sa surface ou encore la caractérisation de la coma ou des grains éjectés par les comètes. Les atmosphères de Jupiter et de Titan, satellite de Saturne ont aussi été analysées.

Le Tableau 6 résume les caractéristiques des instruments utilisés pour l'exploration spatiale (excepté les comètes), étant arrivés jusqu'à leur cible en état de fonctionner.

Objets	Lancement- fin de la mission	Mission	Instrument	Caractéristiques de l'instrument					références
				Analyse	Ionisation	Analyseur	Résolution	Gamme de masse (Da)	
Lune	26 juillet au 7 aout 1971	Apollo 15	orbital mass spectrometer	atmosphère	IE	magnétique (B)	recouvrement entre 2 masses adjacentes de 1% à la masse 40	12-28; 28- 66	(Hoffman, 1972)
	16-27 avril 1971	Apollo 16	orbital mass spectrometer	atmosphère	IE	magnétique (B)	recouvrement entre 2 masses adjacentes de 1% à la masse 40	12-28; 28- 67	(Hodges et al., 1972)
	7 -19 décembre 1971	Apollo 17	LACE	atmosphère	IE	magnétique (B)	100 à la masse 82	1-4; 12- 48; 27-110	(Hoffman et al., 1973)
Mars	1975-1982 pour Viking 1 et 1975-1980 pour Viking 2	Viking 1 & 2	GC/MS	surface + atmosphère	IE	EB	n. d	12-200	(Rushneck et al., 1978; Biemann, 2007)
			NMS	atmosphère	IE	EB	n. d	1-7; 7-49	(Nier et al., 1972)
	aout 2007 - novembre 2008	Phoenix	TEGA	surface	IE	EB	140	0,7-4; 7- 35; 14-70; 28-140	(Hoffman et al., 2008)
	lancement 26/11/2011	MSL	SAM	surface	IE	quadripôle	masse unitaire; recouvrement entre 2 masses adjacentes < 10 ⁻⁶ Da en dessous de 150 Da	2-535	http://msl- scicorner.jpl.n asa.gov/instru ments/SAM/

Objets	Lancement -fin de la mission	Mission	Instrument	Caractéristiques de l'instrument					références
				Analyse	Ionisation	Analyseur	Résolution	Gamme de masse (Da)	
Venus	1978-1992	Venus Pioneer Orbiter	ONMS	atmosphère	IE	quadrupôle	recouvrement entre 2 masses adjacentes < 10 ⁻⁴	1-46	(Colin & Hunten, 1977; von Zahn et al., 1980)
			OIMS	atmosphère	IE	analyseur électrique : type Benett RF	recouvrement entre 2 masses adjacentes de 1%	1-56	
			BNMS	atmosphère	IE	EB	n. d.	1-18; 12-46	
	1978	Venus Pioneer Multiprobe	BIMS	atmosphère	IE	EB	n. d.		(Colin & Hunten, 1977)
			LNMS	atmosphère	IE	magnétique (B)	n. d.	1-208	
Jupiter et ses satellites	octobre 1989- septembre 2003	Galiléo	GPMS	atmosphère	IE	quadrupôle	masse unitaire; recouvrement entre 2 masses adjacentes < 10 ⁻⁸ entre 2 et 60 Da	2-150	(Niemann et al., 1992)
Saturne et ses satellites	2004-2017?	Cassini-Huygens	CAPS	atmosphère	n.d.	TOF	8 à la FWHM du pic à 20 Da 60 à la FWHM du pic à 20 Da	1~400 1~100	(Young et al., 2004)
			INMS	atmosphère	IE	quadrupôle	n. D.	1-8; 12-99	(Waite et al., 2004)
			GCMS	atmosphère	IE	quadrupôle	masse unitaire; recouvrement entre demi masse adjacente < 10 ⁻⁶ u jusqu'à 60 UA	2-141	(Niemann et al., 2002)

Tableau 6 : Instruments de spectrométrie de masse pour l'exploration spatiale ; n.d. signifie que je n'ai pas trouvé dans la littérature les données

2.1.2.b Missions cométaires

Jusqu'à présent, quatre missions ayant pour but l'étude des comètes ont eu à leur bord des spectromètres de masse (Tableau 7). Il s'agit des missions Vega 1 & 2 et Giotto en 1986 et de la mission Stardust en 2004. Ces spectromètres de masse ont été utilisés pour deux types d'études différentes : analyser les gaz de la coma ou analyser les grains cométaires éjectés du noyau.

Tableau 7 : Instruments de spectrométrie de masse pour l'exploration cométaire ; n.d. signifie que je n'ai pas trouvé les données dans la littérature

Objets	Lancement- fin de la mission	Mission	Instrument	Caractéristiques de l'instrument					références
				Analyse	Ionisation	Analyseur	Résolution	Gamme de masse (Da)	
comètes	décembre 1984- mars 1986	Vega 1 & 2	PUMA 1 & 2	grains cométaires	IVEC	RTOF	100 à la masse 100 à la FWHM	>150	(Lawler et al., 1989)
			ING	coma	Désorption de champ	RTOF	n. d	n. d.	(Keppler et al., 1986)
	Juillet 1985- juillet 1992	Giotto	PIA	grains cométaires	IVEC	RTOF	200 à la masse 100 à la FWHM	>150	(Kissel et al., 2003)
			PICCA	coma	n. d.	E	n. d	12-100	(Korth et al., 1986)
			IMS	coma	n. d.	EB	n. d	1-4; 12-32	(Balsiger et al., 1986)
			HIS	coma	n. d.	EB	n. d	12-57	
			NIMS	coma	IE	EB	n. d	12-36	(Krankowsky et al., 1986)
			E	coma	IE	E	n. d	12-50	
	février 1999- Mars 2011	Stardust	CIDA	grains cométaires	IVEC	RTOF	250 à la masse 100 à la FWHM	1-330	(Kissel et al., 2003)
	mars 2004-?	Rosetta	COSIMA	grains cométaires	SIMS	RTOF	2000 à la FWHM du pic à la masse 100	1-3500	(Kissel et al., 2007)
			Rosina	coma	IE	EB	3000 à 1% du pic	12-150	(Balsiger et al., 2007)
						RTOF	500 à 1% du pic	1->300	
			COSAC	noyau+gaz	IE	TOF linéaire	350 à la masse 70	1-1500	(Goesmann et al., 2007)
			Ptolemy	noyau +gaz	Effet de champ	trappe ionique	66 à la masse 44	12-150	(Wright et al., 2007)

- 1P/Halley (PUMA, PIA, PICCA, IMS, NMS, ING)

La première comète à avoir été sondée par un spectromètre de masse est la comète 1P/Halley avec les missions Vega et Giotto. A leur bord, trois spectromètres de masse à temps de vol, PUMA 1 & 2 et PIA respectivement sur Vega 1 & 2 et Giotto, ont étudié la nature chimique des grains de 1P/Halley.

Une cible métallique a été exposée lors du survol de la comète. Des grains provenant du noyau sont venus les heurter à des vitesses de l'ordre de 69 km/s pour Giotto et 78 km/s pour Vega 1 & 2 (Langevin et al., 1987) entraînant la formation d'ions, permettant ainsi leur analyse. Les spectres de masse obtenus par PUMA (Figure 20) ont mis en évidence la présence de différents types de grains : des grains constitués seulement de minéraux, des grains constitués seulement de molécules organiques et des grains constitués de minéraux et de molécules organiques mélangés à l'échelle submicronique (Jessberger et al., 1988).

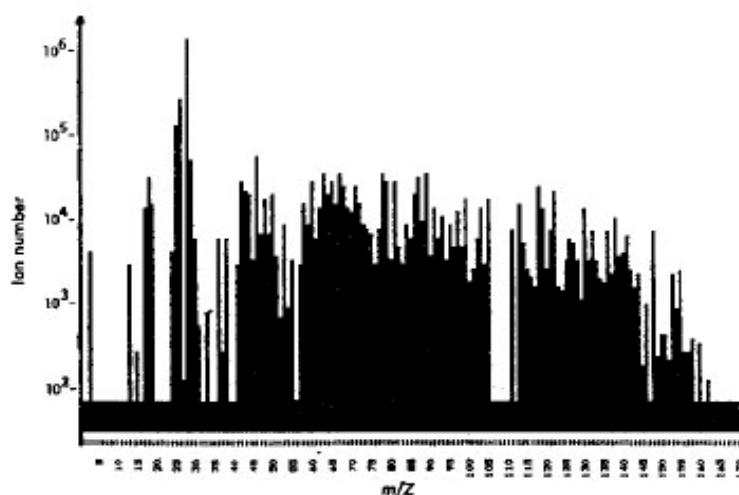


Figure 20 : Spectre de masse obtenu par PUMA-1 à bord de Vega 1 (Kissel & Krueger, 1987). La contribution du pic d'argent a été retirée du spectre ce qui explique le manque de données entre 105 et 110 sur le spectre (m/z (^{107}Ag)= 106,905 et m/z (^{109}Ag)= 108,905). La cible métallique sur laquelle les grains se sont impactés était en argent.

La part organique dans les grains de la poussière de 1P/Halley est importante. Elle représente environ 50% en masse des grains, les autres 50% étant dû à la composante minérale (Fomenkova et al., 1994). Il apparaît aussi que les composés organiques détectés sont plus complexes que prévus. En effet, les spectres de masse présentent des signatures au-delà de 100 Da (Kissel et al., 1986a). Kissel and Krueger (1987) ont proposé des identifications pour un certain nombre de ces signatures. Le Tableau 8 présente la liste des composés supposés présents dans les grains de la comète 1P/Halley. Cependant compte-

tenu de la très courte durée d'observation (1h30), de la fragmentation importante des composés suite à l'impact violent des grains avec les cibles métalliques et de la faible résolution en masse des instruments ($m/\Delta m = 100$ à la FWHM du pic à $m/z = 100$ pour PUMA 1 & 2 et $m/\Delta m = 200$ à la FWHM du pic à $m/z = 100$ pour PIA), ces interprétations ne peuvent être considérées que comme des suggestions (Krueger & Kissel, 1987a).

Molécules constituées de C et H

pentynes
hexynes
butadiène
pentadiène
cyclopentène
cyclopentadiène
cyclohexène
cyclohexadiène
benzène
toluène

Molécules constituées de C, H et O

formaldéhyde
acétaldéhyde
acide formique
acide éthanoïque

Molécules constituées de C, H, O et N

acide isocyanhydrique, methanolnitride, methanalimine, Oxyimidazole, oxypyrimidine, xanthine

Molécules constituées de C, H et N

acide cyanhydrique
acetonitrile
propanitrile
iminomethane
iminoethane
aminoethene
iminopropene
pyrroline
pyrrole
imidazole
pyridine
pyrimidine et ses dérivés
purine
adénine

Tableau 8 : Molécules identifiées dans les spectres de PUMA d'après Kissel and Krueger (1987)

Quatre autres spectromètres de masse étaient dévolus à l'analyse des molécules gazeuses présentes dans la coma. Il s'agit de deux spectromètres magnéto-électrostatiques nommés NMS (Neutral Mass Spectrometer), IMS (Ion Mass Spectrometer) et d'un analyseur électrostatique nommé PICCA (Positive Ion Cluster Composition Analyser) mesurant indirectement la distribution en masse des ions à bord de Giotto. Les sondes Vega 1 & 2 comportaient chacune un spectromètre de masse à temps de vol nommé ING (neutral gas experiment).

Les mesures réalisées par ces spectromètres de masse ont permis d'identifier de nombreuses molécules se sublimant du noyau (molécules mères), mais aussi des ions,

radicaux et molécules produits suite à la photodissociation de ces molécules mères. Ils ont aussi mesuré les profils de densité des ions et molécules en fonction de la distance (r) au noyau de 1P/Halley. Ces mesures ont mis en évidence que la présence de certains ions ne pouvait être expliquée par la simple photodissociation de molécules gazeuses issues de la sublimation des glaces du noyau. En effet, leur profil de densité ne suivait pas le profil attendu s'ils étaient produits uniquement par la photodissociation de molécules mères. La notion de sources distribuées a alors été introduite pour expliquer ce phénomène.

D'après les mesures réalisées par PICCA, Huebner (1987) a suggéré la présence des polymères de formaldéhyde (POM, $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$). En effet, les spectres de masse présentaient un motif régulier de pics avec une alternance de masse 14 et 16 Da (Figure 21). Huebner a associé cette séquence à $-\text{CH}_2-$ ($m=14$ Da) et $-\text{O}-$ ($m=16$ Da), et finalement au POM. Cependant Mitchell et al. (1992) ont montré que ce type de motif pouvait être associé à n'importe quel mélange complexe constitué de carbone, hydrogène, oxygène et azote (Figure 21). La présence de POM n'a donc jamais été confirmée, ni exclue.

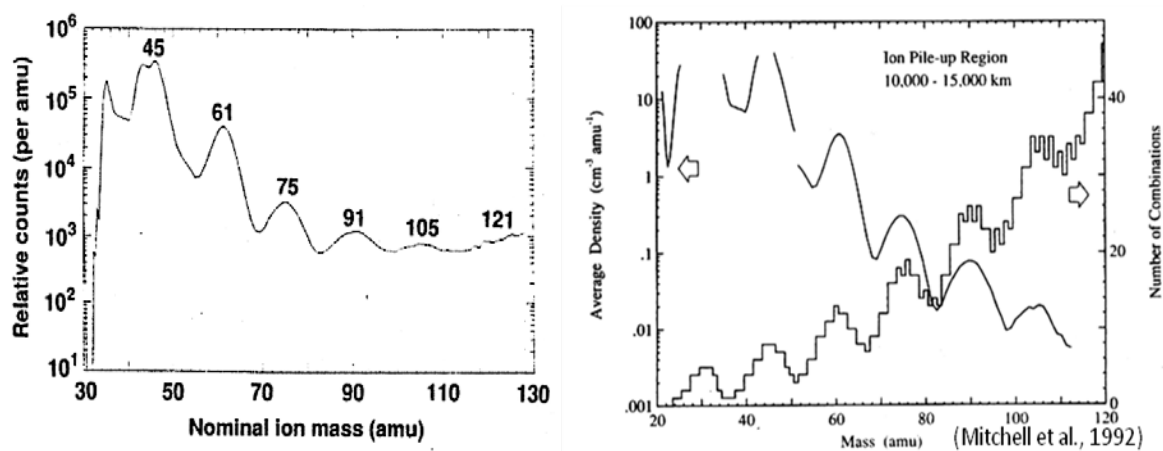


Figure 21 : A gauche est représenté un des spectres de masse collecté par PICCA à bord de Giotto entre 8200 et 12600 km du noyau de Halley. Cette figure est tirée de (Huebner, 1987). A droite figure le modèle montrant que le POM n'est qu'une possibilité pour expliquer l'alternance en masse de 14 et 16 Da dans le spectre de masse de PICCA. Il est issu de Mitchell et al. (1992).

Les instruments de spectrométrie de masse qui ont analysé la composition de la comète de 1P/Halley ont donc mis en évidence l'importance de la part organique dans ces petits corps, ainsi que la complexité de cette composante. Ces résultats ont été confirmés récemment dans une autre comète.

- 81P/Wild 2 (CIDA)

Le spectromètre de masse CIDA (Cometary Interstellar Dust Analyser), à bord de la sonde de Stardust, a analysé des particules de poussières interplanétaires (IDP) mais aussi des grains provenant de la comète 81P/Wild 2 (Figure 22). Ces grains ont été collectés sur des cibles métalliques. Leur vitesse d'impact était de l'ordre de 6 km/s. Ces analyses ont mis en évidence qu'une part importante des grains collectés contenaient des espèces azotées (Kissel et al., 2004).

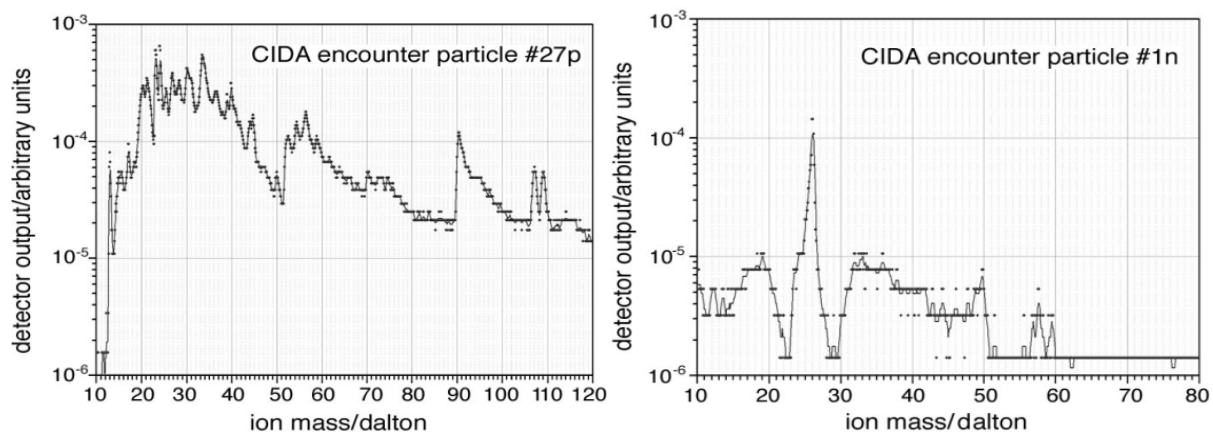


Figure 22 : Spectre de masse positif (à gauche) et négatif (à droite) mesuré par CIDA. Ces figures ont été tirés de (Kissel et al. (2004).

L'opportunité d'analyser de nouveau in-situ la composition de grains cométaires se représentera en 2014 avec les spectromètres de masse à bord de la mission Rosetta.

2.2 La mission Rosetta

2.2.1 Objectifs scientifiques

La mission Rosetta est une mission européenne qui a pour but l'étude la plus complète possible de la comète 67/P Churyumov-Gerasimenko (67P/CG). Elle a été retenue par l'ESA en novembre 1993 comme 3^{ème} volet du programme Horizon 2000. Cette mission va effectuer deux premières mondiales. En effet, ce sera la première fois qu'une sonde se mettra en orbite autour d'une comète et qu'un atterrisseur tentera de se poser à la surface de son noyau.

Initialement prévu en Janvier 2003, le lancement de la sonde a du être reporté suite à des problèmes techniques survenus sur le lanceur (Ariane 5G+). Cet ajournement a conduit à

modifier le choix initial de la comète ciblée. En effet, l'objectif originel de Rosetta était la comète 46P/Wirtanen. La sonde a finalement été lancée le 2 mars 2004 depuis la base de Kourou en Guyane française et atteindra la comète 67/P Churyumov-Gerasimenko à la mi-2014.

Le voyage de la sonde vers la comète durera plus de dix ans. En effet, pour atteindre la comète, la sonde devra bénéficier de plusieurs assistances gravitationnelles : trois avec la Terre et une avec Mars.

Durant son voyage vers la comète, la sonde a survolé deux astéroïdes : (2867) Steins et (21) Lutetia respectivement le 5 septembre 2008 à une distance de 800 km, et le 10 juillet 2010 à une distance de 3000 km.

Objectifs scientifiques de Rosetta

Rosetta est la plus ambitieuse des missions envoyées pour étudier des comètes. Elle va étudier la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko pendant un an et demi. Elle va suivre son évolution durant son approche du Soleil. Les mesures effectuées permettront de :

- Déterminer les propriétés dynamiques, la morphologie de surface et la composition chimique du noyau
- Déterminer la composition minéralogique, moléculaire et isotopique des éléments volatils et réfractaires contenus dans le noyau
- Déterminer les propriétés physiques (densité, texture, porosité...) des couches de surface et d'établir des corrélations entre les éléments volatils et réfractaires du noyau
- Etudier le développement de l'activité cométaire et de l'évolution de la couche de surface du noyau et de la coma interne (interactions gaz/poussières)
- Etudier, à l'approche du périhélie l'évolution des régions d'interactions entre le vent solaire et la coma, la queue d'ions et la queue de poussières

2.2.2 La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko a été découverte en septembre 1969 par Klim Churyumov sur des clichés de la comète 32P/Coma-Solá pris par Svetlana Gerasimenko. Elle fait partie des comètes de la famille de Jupiter. En 1840, la comète est passée près de Jupiter, sa trajectoire a été modifiée et son périhélie est alors passé de 4 à 3 UA. Elle s'est ensuite rapprochée petit à petit du Soleil jusqu'à une deuxième rencontre avec la planète géante en 1959. Depuis son périhélie est de 1,29 UA.

67P/CG a été observée de nombreuses fois depuis sa découverte (1976, 1982/1983, 1989, 1995/1996, 2002/2003 etc..). Ses principales caractéristiques orbitales sont résumées dans le Tableau 9. Son noyau aurait une forme ellipsoïdale. Son rayon effectif (celui d'une sphère ayant le même volume), estimé à partir d'images prises par le télescope Hubble en mars 2003, est de 1,72 km (Lamy et al., 2007). Sa période de rotation a aussi été estimée entre 12,4 et 12,7 heures (Lamy et al., 2007).

Période Orbitale	6,6 ans
Excentricité	0,632
Inclinaison	7,12
Périhélie	1,29 U.A
Aphélie	5,74 U.A

Tableau 9: Caractéristiques orbitales de la comète 67P/CG

La coma de 67P/CG a été observée à plusieurs reprises lors du passage de la comète près du Soleil. Ainsi, les taux de production des radicaux OH, NH, CN, C₂ et C₃ ont été mesurés d'après les observations photométriques de 1982/1983 et 1995/1996 (Osip et al., 1992; Schleicher, 2006). D'après ces mesures, l'activité cométaire est à son maximum environ 1 mois après le passage au périhélie. Les rapports C₂/CN mesurés montreraient que cette comète serait légèrement appauvrie en carbone (Schleicher, 2006).

Les valeurs du taux de production de l'eau sont assez dispersés selon les mesures et les auteurs (Schleicher, 2006). Néanmoins la rotation du noyau pourrait expliquer ces différences (Schleicher, 2006). La valeur proposée par Schleicher (2006) de $8 \times 10^{27} \text{ mol.s}^{-1}$ est similaire à celle mesurée pour l'ancienne cible de Rosetta (la comète 46P/Wirtanen). En revanche, le taux de production de poussières serait environ 3 fois supérieur à celui de

Wirtanen en considérant que les particules éjectées des deux comètes ont les mêmes propriétés physiques et les mêmes distributions en taille (Schleicher, 2006). Cependant, il semblerait que la distribution en taille des grains des deux comètes soit différente. En effet, à partir d'observation dans les domaines visible et infrarouge, Agawal et al. (2010) ont déterminé que la surface totale de tous les grains dans la coma de 67P/CG serait dominée par des grains de l'ordre de 60 à 600 μm . Le taux de production de poussière a aussi été modélisé. Il serait de l'ordre de 1000 kg/s au périhélie et de 1 kg/s à 3 UA.

Les observations photométriques de 1982/1983 et 1995/1996 suggèrent que l'activité cométaire proviendrait d'une ou deux régions isolées qui selon le modèle de Cowan and A'Hearn (1979) représenteraient 3 ou 4 % de la surface de la comète. Le reste de la surface serait inactif ou alors la sublimation de gaz dans ses zones serait beaucoup plus faible (Schleicher, 2006).

2.2.3 Description des instruments à bord de la sonde

Deux stratégies ont été mises en place pour déterminer les propriétés du noyau : la sonde est composée d'un orbiteur et d'un atterrisseur (Philae).

L'orbiteur est constitué de onze instruments scientifiques (Tableau 10) et sera placé en orbite autour du noyau. Dans un premier temps, la morphologie de surface du noyau va être cartographiée afin de déterminer la zone où Philae se posera. Ensuite, les instruments à bord de l'orbiteur vont permettre (i) de caractériser la composition des gaz et les grains de poussières présents dans la coma, mais aussi (ii) de suivre l'évolution de leur production et de leur nature chimique en fonction de la distance héliocentrique. Les plasmas et les propriétés électromagnétiques de la comète seront aussi analysés.

Instruments		Responsable
ALICE	Spectromètre imageur UV (70nm-205nm)	A. Stern (SRI, Boulder, USA)
CONSERT	COmet Nucleus Sounding Experiment by Radiowave Transmission	W. Kofman (IPAG, Grenoble, France)
COSIMA	COmetary Secondary Ion Mass Analyser	M. Hilchenbach (MPS, Lindau, Allemagne)
GIADA	Grain Impact Analyser and Dust Accumulator	L. Colangelo (INAF, Naples, Italie)
MIDAS	Micro-Imaging Dust Analysis System	W. Riedler (IWF, Graz, Austria)
MIRO	Microwave Instrument for the Rosetta Orbiter	S. Gulkis (JPL, Pasadena, USA)
OSIRIS	the Optical Spectroscopic and Infrared Remote Imaging System	H. Keller (MPS, Lindau, Allemagne)
ROSINA	Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis	K. Altwegg (université de Bern, Suisse)
RPC	The Rosetta Plasma Consortium : - Langmuir Probe (LAP) - Ion and Electron Sensor (IES) - Flux Gate Magnetometer (MAG) - Ion Composition analyser (ICA) - Mutual Impedance Probe (MIP) - Plasma Interface Experiment (PIU)	- A. Eriksson (IRF Uppsala, Suède) - J. Burch (SRI, San Antonio, USA) - K.-H. Glassmeier (IGEP, Braunschweig, Allemagne) - R. Lundin (IRF, Kiruna, Suède) - J. G. Trotignon (LPC2E, Orléans, France,) - C. Carr (Imperial College, Londres, U. K.)
RSI	Radio Science Experiment	M. Pätzold, universite de Köln, Allemagne)
SREM	Standard Radiation Environment Monitor	
VIRTIS	Visual IR thermal Imaging spectrometer	A. Coradini (INAF, Italie)

Tableau 10 : Liste des expériences à bord de l'orbiteur.

Philae, l'atterrisseur, aura pour mission d'identifier la composition élémentaire, moléculaire et isotopique du matériau de la surface et de la sous-surface du noyau. Il s'intéressera aussi aux propriétés physiques, à la structure interne du noyau et à son environnement plasma et magnétique. Pour cela, dix expériences sont à bord (Tableau 11). Les mesures seront effectuées durant la descente jusqu'au noyau et au moins durant 5 jours après son contact avec la surface. Philae a été conçu pour suivre l'évolution des propriétés du noyau.

Instruments		responsable
APXS	the Alpha Particle X-Ray Spectrometer	R. Rieder/ G. Klingenhöfer (université Mainz, Allemagne)
CIVA	Panoramic Camera IR microscope	J.-P. Bibring (IAS, Orsay)
CONSERT	Comet nucleus sounding	W. Kofman (IPAG, Grenoble)
COSAC	Evolved Gas Analyser : elemental and molecular composition	F. Goesmann (MPS, Lindau, Allemagne)
MUPUS	Multi-Purpose Sensors for Surface and Subsurface Science	T. Spohn (DLR Berlin, Allemagne)
PTOLEMY	Evolved Gas Analyser : isotopic composition	I. P. Wright (Open university Milton Keynes, Angleterre)
ROLIS	Rosetta Lander Imaging System	S. Mottola (DLR Berlin, Allemagne)
ROMAP	Rosetta Lander Magnetometer and Plasma Monitor	H.-U. Auster (IGEP, TU Braunschweig, Allemagne)
SESAME	Surface Electrical, Seismic and Acoustic Monitoring Experiments	K. J. Seidensticker (DLR Cologne, Allemagne)
SD-2	Sample and Distribution Device	A. Ercoli-Finzi (Politecnico di Milano, Milan, Italie)

Tableau 11 : Liste des expériences à bord de l'atterrisseur, Philae

Plusieurs instruments à bord de l'orbiteur et de l'atterrisseur sont des expériences de spectrométrie de masse ou comportant un tel analyseur :

- COSIMA (COMetary Secondary Ion Mass Analyzer) est un instrument à bord de l'orbiteur conçu pour collecter et analyser les grains cométaires éjectés lors de la sublimation des glaces du noyau (Kissel et al., 2007). L'analyse des grains sera réalisée par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (acronymes anglais : TOF-SIMS). Ses caractéristiques seront développées dans la partie suivante.

- ROSINA (Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis) est voué à l'analyse des gaz de la coma. Les objectifs scientifiques de cette expérience sont notamment la détermination de la composition moléculaire, élémentaire et isotopique, ainsi que les propriétés dynamiques de la coma en fonction de la distance héliocentrique et du noyau cométaire. Cet instrument, embarqué sur l'orbiteur, est constitué de deux spectromètres de masse (RTOF et DFMS) ayant des résolutions et des gammes de masse complémentaires et d'une sonde de pression (COPS). Le spectromètre de masse magnéto-électrostatique (DFMS) permet d'identifier des ions entrant dans la gamme de masse suivante : 12-150 Da. Sa résolution en masse ($m/\Delta m = 3000$ à 1% de la hauteur du pic à $m/z = 28$) et sa dynamique de

mesure importante (10^{10}) permettront de distinguer CO de N₂ et ¹³C de ¹²CH. Le spectromètre de masse à temps de vol (RTOF) va quant à lui sonder la nature des ions et des molécules neutre de la coma de 67P/CG sur une gamme de masse plus large (1-300 Da) mais avec une plus faible résolution en masse ($m/\Delta m > 500$ à 1% de la hauteur du pic à $m/z = 28$) (Balsiger et al., 2007).

- COSAC (COmetary Sampling And Composition experiment) est une expérience dédiée à l'analyse du matériau de la surface et de la sous-surface du noyau (au maximum à 230 mm de profondeur (Ercoli finzi et al., 2007)). Elle permettra aussi d'étudier directement les gaz émis par celui-ci (Goesmann et al., 2007). Cet instrument se trouve à bord de l'atterrisseur Philae. Il est constitué d'un système de pyrolyse-dérivatisation associé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse à temps de vol linéaire ($m/\Delta m = 350$ à la FWHM du pic à $m/z = 70$ en mode basse résolution). Il faut toutefois noter que ce dernier fonctionnera à pression ambiante. De ce fait si la pression à la surface de la comète est supérieure à 10^{-4} mbar, aucun spectre de masse ne pourra être mesuré. En effet, la méthode d'ionisation de l'échantillon (impact électronique) ainsi que l'analyseur en masse (temps de vol) nécessitent que la pression soit inférieure à cette valeur pour fonctionner. Le matériau cométaire sera prélevé par forage puis acheminé jusqu'à un des deux types de fours présents dans l'instrument. COSAC comporte des fours « basse température » où celle-ci peut atteindre 180°C et des fours « haute température » où la température peut atteindre 600°C. Les fours « basse température » sont voués aux analyses par chromatographie gazeuse et ceux à « haute température » pour les analyses par spectrométrie de masse. Des analyses couplées de chromatographie et de spectrométrie de masse sont possibles (Goesmann et al., 2007).

- MODULUS-Ptolemy (Methods Of Determining and Understanding Light elements from Unequivocal Stable isotope compositions) est une expérience à bord de Philae qui est centrée autour d'un spectromètre de masse à trappe ionique ($m/\Delta m = 66$ à la FWHM du pic à $m/z = 44$, résolution en masse calculée à partir du spectre de masse du modèle de qualification de Ptolemy (Wright et al., 2007) ; Elle peut être améliorée mais l'intensité du signal sera plus faible). Cet instrument est dédié à la caractérisation de la nature et de la composition isotopique des gaz et des composés organiques réfractaires présents à la surface et à la sous surface du noyau. Ces mesures seront réalisées directement pour les

composés gazeux et après conversion en gaz pour les solides grâce à différentes techniques chimiques ou thermiques. Les gaz pourront être ensuite analysés directement par spectrométrie de masse ou bien transmis à travers des colonnes chromatographiques ou des modules chimiques avant leur analyse par spectrométrie de masse (Wright et al., 2007).

2.2.4 L'expérience COSIMA

COSIMA est une expérience de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) dont la vocation est de déterminer la nature chimique des grains éjectés par la comète 67P/CG. Elle est située sur l'orbiteur.

Le principe de cette expérience est d'exposer à la coma de la comète 67P/CG des cibles métalliques (Or, argent, platine...) sur lesquelles devraient venir s'impacter des grains cométaires à une vitesse de l'ordre de 100 m/s. Ces grains seront ensuite localisés à l'aide d'un microscope optique, puis analysés par le TOF-SIMS dont la gamme de travail est de 1 à 3500 Da et dont la résolution en masse est de 2000 à la FWHM du pic à $m/z = 100$ Da (Kissel et al., 2007). Un des objectifs principaux de COSIMA est d'identifier la composante organique des particules récoltées.

La Figure 23 représente un schéma de principe de l'instrument. COSIMA est constitué de plusieurs modules. Il comprend i) une aire de stockage pour 72 cibles, ii) un bras robotique permettant de déplacer les cibles entre chaque module, iii) une position de collecte où les cibles métalliques seront exposées à la coma et où les grains pourront venir s'impacter sur celles-ci, iv) un microscope optique (COSISCOPE) pour localiser les grains sur les cibles, v) un canon à ions dont le faisceau est pulsé et focalisé (canon à ions primaires ou PIBS (Primary Ions Beam System)), vi) un analyseur en masse (temps de vol) et aussi vi) une station chimique dans laquelle les cibles métalliques peuvent être chauffées jusqu'à 403 K.

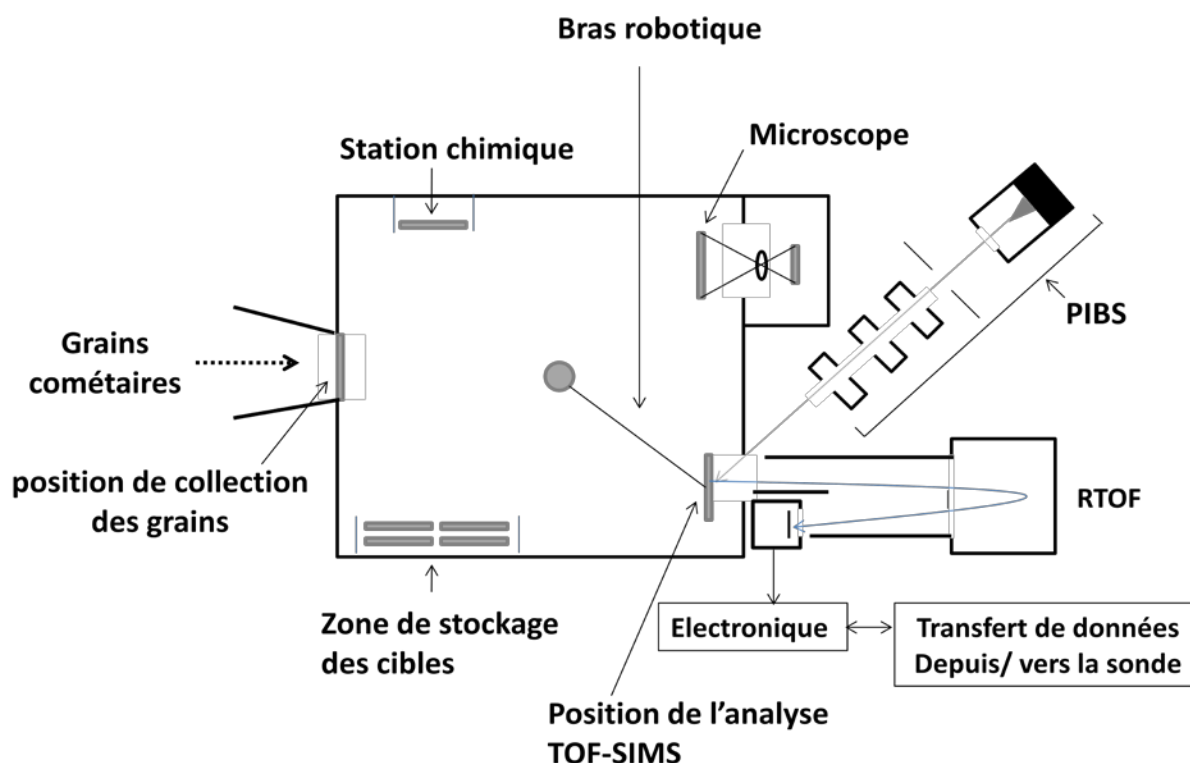


Figure 23 : schéma de principe de COSIMA. Cette illustration est adaptée de Kissel et al (2007)

Afin de maximiser le nombre des grains cométaires collectés, certaines des cibles métalliques (or, argent, platine et palladium) de 1 cm^2 , ont été spécifiquement conçues pour que leur surface soit poreuse et ainsi mieux retenir les particules qui viendront les heurter. Sur ces cibles de 0,5 mm d'épaisseur a été déposée une fine couche ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$) de particules (du même métal que la cible) soit par évaporation à faible pression d'argon pour l'or et l'argent, soit par électrodéposition pour le platine et le palladium. Ces cibles, dont l'état de surface a été modifié, sont communément appelées noir d'or, noir d'argent etc. COSIMA contient 72 cibles, regroupées par 3, qui sont principalement des noirs d'or et d'argent.

Le canon à ion primaire ou PIBS a été conçu et réalisé par le LPC2E. Son objectif est de produire un faisceau d'ions positifs d'indium. Pour cela il délivre : i) un faisceau modulé (impulsions d'ions de 3 ns avec 2000 ions par impulsion) et focalisé ($30 \text{ }\mu\text{m}$) sur l'échantillon pour analyse, ii) un faisceau quasi continu pour le nettoyage de la surface des grains cométaires avant analyse si nécessaire.

Le choix de l'indium pour la source d'ions primaires s'est fait sur plusieurs critères :

- l'indium est un métal compatible avec une utilisation dans une source d'ions à effet de champ (principe choisi pour le PIBS).
- sa température de fusion (156°C) est suffisamment élevée pour garantir un état solide à température ambiante (ceci afin que la source d'ions ne soit pas détruite par les vibrations de la fusée lors du décollage). Cette température de fusion est également suffisamment basse pour être atteinte avec un chauffage électrique modeste (0,5 W) compatible avec une utilisation dans l'espace.
- il est chimiquement inerte (minimisation des problèmes de contamination).
- il a une tension de vapeur faible pour qu'il ne s'évapore pas trop vite sous vide.
- La source utilisée est quasiment mono-isotopique sous la forme enrichie en isotope 115 par rapport à la forme naturelle et est constituée de 99,9% de ^{115}In (Kissel et al., 2007). Il n'y aura donc pas de dédoublement des pics du spectre de masse. En effet, si l'indium 113 était présent en quantité non négligeable dans la source. Etant donné qu'ils ont des masses différentes, les ions $^{113}\text{In}^+$ et $^{115}\text{In}^+$, présenteraient des temps de vol différents. Ceci entraînerait donc deux séries d'émissions d'ions secondaires à des temps différés et donc un dédoublement de tous les pics du spectre de masse.

Comparé aux spectromètres de masse embarqués sur les précédentes missions, COSIMA devrait nous apporter des informations plus précises quant à la nature des composés qui constituent les grains cométaires. En effet, sa résolution en masse est 10 fois meilleure que celle des spectromètres embarqués à bord des missions Stardust, Giotto et Vega. De plus, le matériau cométaire devrait être moins altéré par la vitesse d'impact comparée aux précédentes missions. En effet, elle était de l'ordre de 6, 69 et 78 km/s respectivement pour les missions Stardust, Giotto et Vega (Langevin et al., 1987; Brownlee et al., 2006).

2.3 Conclusion

COSIMA est l'un des instruments les plus adaptés pour l'étude de la matière organique carbonée réfractaire, d'intérêt notable en planétologie et exobiologie, présente dans les grains cométaires. En effet, contrairement aux autres spectromètres de masse à bord de Rosetta, il permettra de déterminer sans altération thermique préalable la nature des composés analysés.

L'objectif de ce travail de thèse est de préparer l'interprétation de la composante organique des spectres de COSIMA. Pour cela, des analogues de matière organique cométaire, notamment synthétisés au LISA et un grain de la météorite Murchison, seront analysés à l'aide d'un spectromètre développé au LPC2E et semblable à l'instrument COSIMA. Pour faciliter l'interprétation de ces spectres, l'analyse de composés organiques purs sera dans un premier temps réalisée. Les échantillons analysés seront notamment préparés dans des conditions voisines de celles de la collecte par l'instrument en vol (impacts de grains solides sur des cibles métalliques).

L'identification de manière non-équivoque de substances particulières dans les spectres de masse de COSIMA ne sera pas évidente. La matière organique ne sera probablement pas la composante unique de ces grains. Elle sera probablement intégrée dans une matrice minérale. De ce fait, leurs signatures dans les spectres de masse ne seront pas forcément les plus intenses. De plus, si les grains cométaires sont constitués d'une multitude de composés, le problème d'identification de molécule particulière parmi une multitude d'autres signatures se posera, ainsi que ceux liés aux interférences en masse compte tenu de la résolution en masse de l'instrument. Il est donc intéressant de rechercher des méthodes, par exemple statistiques, permettant de déterminer la présence de molécules constituées d'atomes particuliers.

Le dernier volet de cette étude portera sur la capacité de COSIMA à détecter un composé d'intérêt particulier pour l'explication de la source distribuée du formaldéhyde : le polyoxyméthylène.

Chapitre 3 :

Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter les instruments et méthodes analytiques qui ont été utilisés durant ce travail de thèse. Dans la première partie, je présenterai les deux spectromètres de masse utilisés pour analyser mes échantillons. La deuxième partie sera consacrée aux techniques de préparation des échantillons avant leur analyse. La troisième partie sera dédiée à la présentation du dispositif expérimental permettant de synthétiser des échantillons représentatifs de la matière organique cométaire. Je présenterai ensuite tous les composés organiques utilisés durant ce travail de thèse. Finalement, la dernière section présentera deux outils de traitement de données facilitant l'interprétation des spectres de masses mesurés.

3.1 TOF SIMS

Deux instruments non commerciaux de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) ont été utilisés pour effectuer les analyses. Ils ont été conçus spécifiquement pour reproduire l'expérience COSIMA. Le modèle situé au Max-Planck Institute de Lindau, est le modèle sol de référence (RM) de COSIMA, alors que l'instrument localisé au LPC2E à Orléans, est un modèle de laboratoire plus conventionnel. Le principe de la technique TOF-SIMS a été présenté au chapitre précédent.

3.1.1 Modèle de Laboratoire de COSIMA (TOF-SIMS du LPC2E)

Cet instrument entièrement développé au LPC2E possède la particularité d'être constitué du même canon à ions primaires (PIBS) que l'expérience COSIMA. Il permet d'obtenir des spectres de masse comparables à ceux obtenus par COSIMA, avec une résolution en masse presque identique : de 2000 et 1800 à la FWHM du pic à la masse 100 respectivement sur les modèles de vol/sol (XM/RM) et sur le modèle de laboratoire d'Orléans.

3.1.1.a Agencement général

La Figure 24 présente le schéma détaillé du dispositif TOF-SIMS d'Orléans. Cet instrument est constitué d'une enceinte dans laquelle se trouvent deux zones distinctes : une partie permettant l'introduction de l'échantillon et une autre permettant son analyse. En effet, la zone d'analyse doit absolument rester à très faible pression : la méthode d'ionisation, ainsi que l'analyseur en masse, nécessitent un vide poussé ($P < 1.10^{-8}$ mbar). Une zone d'introduction indépendante a donc été conçue afin d'introduire l'échantillon dans le dispositif sans que l'ensemble de celui-ci n'ait besoin de revenir à pression atmosphérique à chaque début et fin d'expérience.

Plusieurs pompes à vides sont donc branchées au dispositif :

Le sas est connecté à une pompe primaire sèche (Scroll pump, GVSP30) couplée à une pompe turbo (Pfeiffer Vacuum, D35614-Asslar). Elles permettent de passer de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar.

La zone d'analyse est maintenue à une pression de l'ordre de 10^{-8} mbar à l'aide de deux pompes cryogéniques (CT8, Brooks Automation) : la première est connectée à la partie où l'ionisation de l'échantillon est réalisée, la seconde est utilisée pour la partie TOF.

L'échantillon est donc introduit à l'intérieur de l'enceinte d'analyse grâce au sas d'introduction (I sur la Figure 24) initialement soumis à la pression atmosphérique. Une fois que la pression a atteint 10^{-6} mbar dans le sas, la vanne séparant la zone d'introduction à la zone d'analyse est ouverte et l'échantillon est alors amené grâce à la canne de manipulation (k) jusqu'à la position d'analyse (j). A ce moment, la vanne clapet entre le SAS et la zone d'analyse est refermée. La pression à l'intérieur de la zone d'analyse redescend alors en dessous de 10^{-8} mbar.

L'analyse peut alors commencer. Pour cela, le dispositif est constitué :

- d'une source d'ions primaires ($^{115}\text{In}^+$) dont le faisceau permet d'ioniser l'échantillon.
- d'un système permettant de pulser le faisceau d'ions primaires et de compresser temporellement les paquets d'ions formés (chopper et buncher).
- d'une optique ionique permettant de focaliser le faisceau d'ions primaires sur l'échantillon.
- d'une optique ionique permettant de focaliser les ions secondaires (issus de l'échantillon) sur le détecteur.
- d'un analyseur en masse par temps de vol qui permet de séparer les ions en fonction du rapport m/z .
- d'un réflectron qui compense la dispersion en énergie des ions et donc augmente la résolution de l'analyseur
- de galettes microcanaux qui détecte les ions.

Le principe de fonctionnement de ces différents éléments sera détaillé dans les paragraphes suivants.

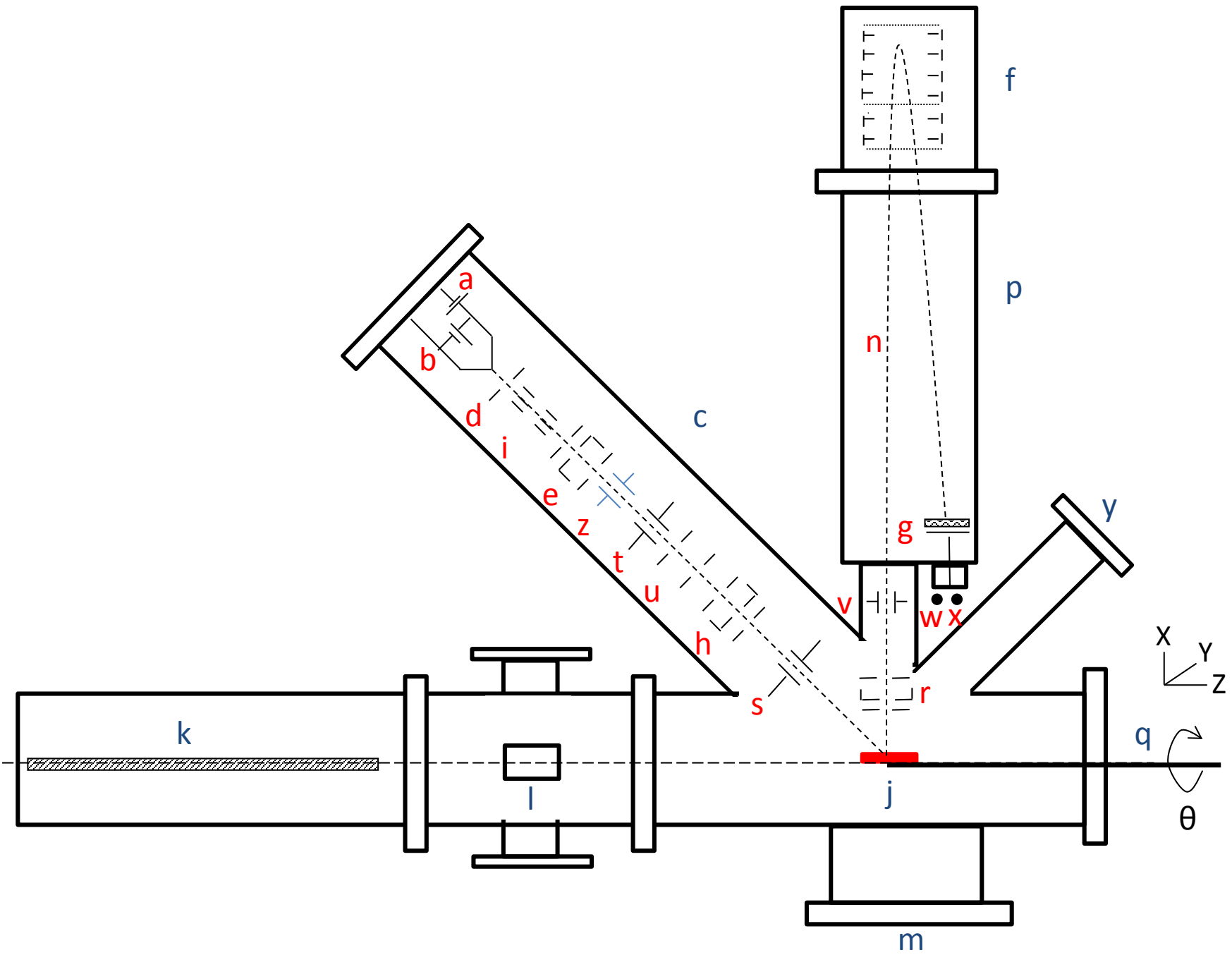


Figure 24: Schéma de fonctionnement du TOF-SIMS monté au LPC2E

avec

- a Alimentation de la source d'ions (Energie des ions primaires)
- b Chauffage
- c Canon à ions primaires
- d Electrode d'extraction
- e Lentille
- f Réflectron à deux étages
- g Galettes microcanaux
- h Lentille
- i Plaques de déflexion.
- J Cible portant l'échantillon
- k Canne de manipulation du porte-échantillon¹⁰
- l Sas d'introduction du porte-échantillon
- m Zone où sont connectées les pompes cryogénique
- n Faisceau d'ions secondaires
- p Zone de dérive ou de vol des ions secondaires
- q Manipulateur X, Y, Z, θ
- r Lentille secondaire
- s Plaques de déflexion XY primaire
- t Plaques de déflexion qui permettent d'obtenir un faisceau d'ions pulsés (chopper)
- u Electrodes qui permettent de comprimer dans le temps un paquet d'ions (buncher)
- v Plaques de déflexion XY secondaires
- w Sortie vers la chaîne de comptage analogique (Préampli ORTEC, Discriminateur ORTEC et Ratemeter ORTEC)
- x Sortie vers la chaîne de comptage numérique (Préampli, Discriminateur, Carte d'acquisition temps numérique)
- y Caméra
- z Commutateur

¹⁰ Le porte échantillon est le module sur lequel la cible (où l'échantillon a été déposé) est fixée, et qui permet son déplacement dans l'enceinte

3.1.1.b Principe

- Obtention des ions primaires

Les ions primaires sont obtenus par une source d'ions à « métal liquide » (LMIS) (Figure 25).

L'ionisation de ce métal liquide est obtenue par désorption de champ. En effet, c'est la présence d'un gradient de potentiel de l'ordre de 10^8 V/cm, (ordre de grandeur de la force qui lie un électron à un noyau) qui va permettre l'ionisation de celui-ci.

Pour obtenir ce gradient de potentiel à partir du « métal liquide », il est nécessaire de former un cône effilé appelé « cône de Taylor » dont le rayon de courbure est à l'échelle de quelques atomes. Ce cône est formé suite à l'application d'une différence de potentiel (quelques kilovolts entre quelques millimètres) entre une pointe de tungstène dans notre cas et une électrode.

Toutes les expériences ont été réalisées avec une source d'indium enrichie en isotope 115 (pureté 99,99%), qui est également le « métal liquide » utilisé pour COSIMA. Cette source est constituée par un fil de tungstène constituant le réservoir à métal qui supporte une pointe de tungstène. L'ensemble est recouvert par capillarité d'un film d'indium rendu liquide suite à son chauffage par le passage d'un courant électrique au travers de celui-ci.

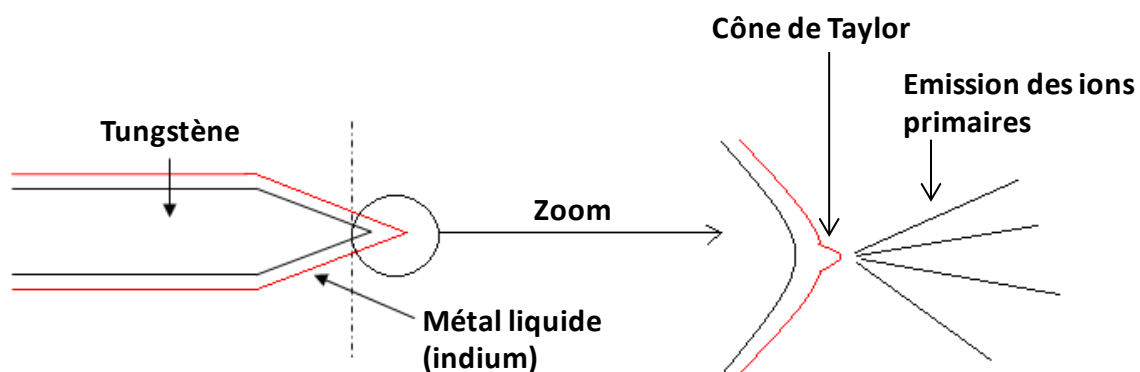


Figure 25: Schéma de la source d'ions à métal liquide. Une pointe en tungstène est recouverte par capillarité par un métal liquide. Par application d'un champ électrique intense entre la pointe de tungstène et une électrode, le « cône de Taylor » se forme, ce qui modifie légèrement le champ électrique avoisinant. Cette modification permet l'extraction d'ions, appelés ions primaires.

- Pulsation du faisceau d'ions primaires et compression temporelle des paquets d'ions formés

L'émission des ions primaires est continue mais l'identification des composés se fait par analyse des temps de vol des ions. Il est donc nécessaire de connaître précisément le moment où l'ion est émis. Le faisceau d'ions primaires doit donc être pulsé et le but est d'obtenir des impulsions de 2 à 3 ns (contrainte liée à l'électronique spatiale de la fin des années 1990). Pour cela, un modulateur est utilisé, il est constitué de deux parties : le chopper (hacheur) et le buncher (compresseur temporel), respectivement représentés par les figures 26 et 27.

Le principe du chopper est d'obtenir un faisceau d'ion pulsé. Pour cela, il est constitué d'une plaque de déflection, d'un diaphragme et d'une électrode qui applique un potentiel pulsé. Un champ électrostatique transversal pulsé (\vec{E}_t) est appliqué sur les ions. Lorsque le chopper est à l'état de travail (\vec{E}_t élevé), les ions sont déviés et percutent le diaphragme et lorsqu'il est à l'état de repos (\vec{E}_t nul), les ions traversent le diaphragme, d'où la formation de « paquets d'ions »

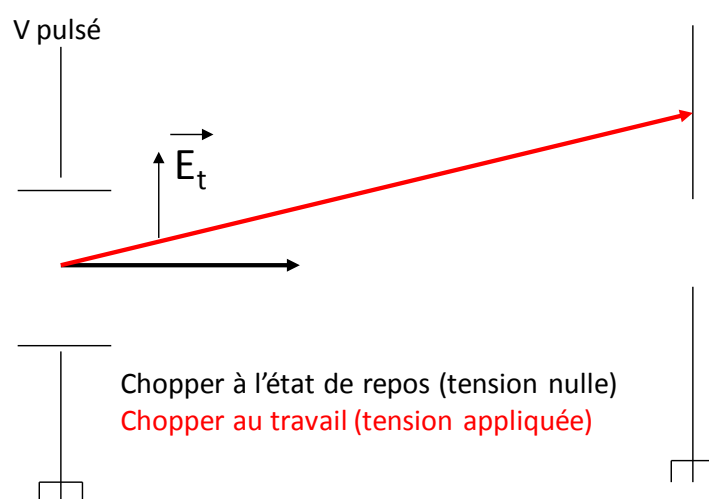


Figure 26 : Schéma du chopper. Plaque de déflection à gauche, diaphragme à droite

Il est possible d'obtenir directement avec le chopper un faisceau d'ions pulsés de 2-3 ns. Néanmoins la dynamique de mesure de l'instrument en est limitée. En effet, plus les impulsions sont courtes, moins il y a d'ions dans « un paquet ».

Afin d'obtenir une bonne dynamique de mesure, une procédure en deux étapes a été élaborée° : dans un premier temps, former un faisceau d'ions pulsés de 40 ns, contenant environ 2000 ions par impulsion, puis le comprimer en un faisceau d'ions de 2-3 ns.

La compression temporelle du faisceau d'ions de 40 ns est réalisée grâce à un buncher. Celui-ci est constitué de deux électrodes. Une fois qu'un paquet d'ions a passé la première électrode, une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes. Ceci génère un gradient de potentiel parmi les ions, ce qui induit un gradient de vitesse entre eux. En effet, les ions situés à l'arrière du paquet d'ions subissent une élévation de potentiel plus importante que ceux situés au début du paquet. Ils voient alors leur énergie cinétique et donc leur vitesse augmenter. Ceci va leur permettre de rattraper les ions en tête de paquet et donc comprimer temporellement un faisceau initialement d'ions pulsés de 40 ns à un faisceau d'ions pulsé de 2-3 ns. Il faut toutefois noter que ceci est vrai uniquement pour une longueur donnée du buncher.

Pour des questions de compatibilité avec les contraintes spatiales, notre instrument est constitué de trois bunchers successifs (Figure 27). En effet, la tension délivrable par l'électronique spatiale était limitée à 350V, ce qui ne permettait pas en un seul étage de comprimer le faisceau de 40 ns à 2-3ns.

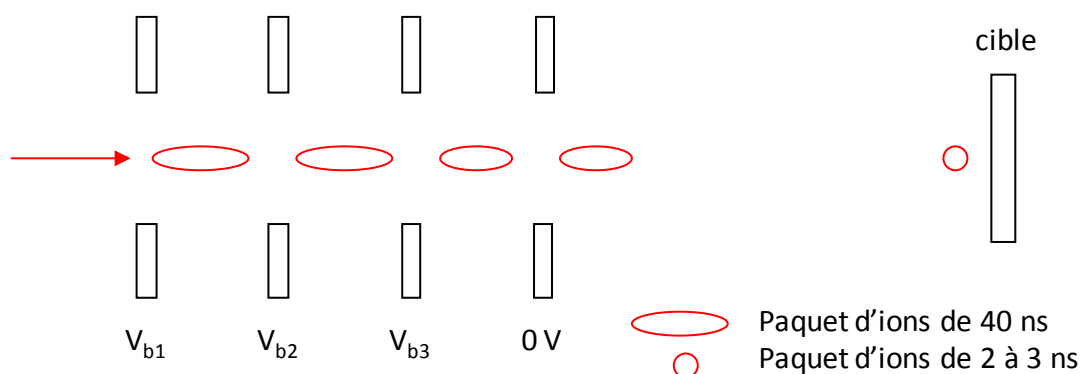


Figure 27: Schéma des bunchers. Les ions les moins énergétiques sont accélérés grâce à une succession d'électrodes. Les ions les moins énergétiques rattrapent les ions les plus énergétiques au niveau de la cible.

- Obtention des ions secondaires (méthode SIMS)

Une fois ces impulsions obtenues, les ions primaires heurtent la cible et par une succession de collisions, des ions mais aussi des atomes et des molécules neutres sont émis depuis l'échantillon. Les ions ainsi émis sont appelés « ions secondaires ». Le principe de cette technique a été expliqué dans le chapitre précédent. 95% des ions secondaires proviennent des trois premières couches atomiques de l'échantillon (Vickerman, 2001). Ils représentent environ 1% du nombre d'ions primaires envoyés (Vickerman, 2001).

- Optique ionique

Le but d'une optique ionique est généralement de guider des ions issus d'une source vers une zone d'intérêt avec une bonne transmission et peu de distorsion.

- Les lentilles

En optique ionique, un jeu de lentilles permet de modifier la trajectoire d'un faisceau d'ion. Son concept est similaire à celui utilisé en optique photonique. La déviation des rayons lumineux en optique photonique est basée sur le passage du rayon dans des milieux ayant des indices optiques différents tandis que celle des ions est issue du changement de potentiel entre deux milieux.

Le système expérimental dispose de deux lentilles (e et h sur la Figure 24) permettant de focaliser grâce à des gradients de potentiel le faisceau d'ions primaires sur l'échantillon, et d'une autre lentille (r sur la Figure 24) focalisant le faisceau d'ions secondaires sur le détecteur.

- Les plaques de déflexion

Les plaques de déviation (ou déflexion) sont utilisées afin de modifier l'axe du faisceau d'ions. Ceci est obtenu par une simple différence de potentiel entre deux électrodes (Figure 28).

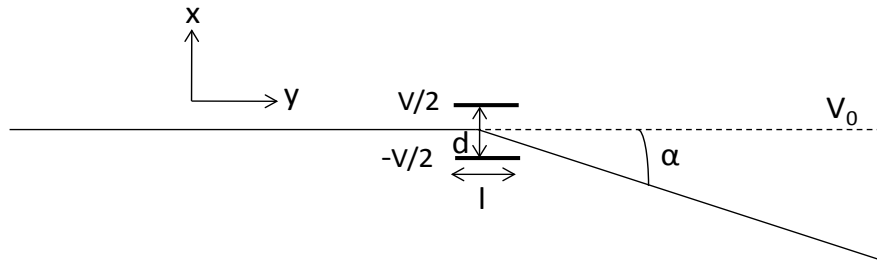


Figure 28 : Principe des plaques de déviation. V_0 est le potentiel initial auquel l'ion est soumis, $V/2$ et $-V/2$ sont les potentiels appliqués aux électrodes, d est la distance entre celles-ci, l est la longueur des électrodes, α est l'angle de déviation

Les équations suivantes décrivent le principe des plaques de déflexion.

Soit un ion de charge e , de vitesse v , de potentiel initial d'accélération V_0 , son énergie cinétique, E_c , et sa vitesse s'expriment de la manière suivante :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eV_0 \text{ (Eq 3.1)}$$

$$\text{D'où } v = \sqrt{\frac{2eV_0}{m}} \text{ (Eq 3.2)}$$

Suite à la différence de potentiel entre les deux électrodes, les composantes du vecteur vitesse selon les axes x et y sont modifiés par la force induite par le champ électrique entraînant donc une déviation de la trajectoire de l'ion.

L'angle de déviation peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\tan \alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{V}{V_0} \cdot \frac{l}{d} \text{ (Eq 3.3)}$$

Où α est l'angle de déviation des ions, V_0 est le potentiel initial auquel les ions sont soumis, V est la différence de potentiel entre les deux électrodes, l est la longueur des électrodes et d est la distance entre ces deux électrodes.

Le TOF-SIMS d'Orléans comporte deux plaques de déviation, la première pour le faisceau d'ions primaires et la seconde pour les ions secondaires.

Caractéristiques du faisceau d'ions primaires

Le faisceau d'ions primaires est un faisceau d'indium pulsé de 2-3 ns, contenant 2000 ions et dont l'impulsion est répétée toutes les millisecondes. Le diamètre du faisceau sur la cible est

d'environ 50 μm . Il a été mesuré lors des tests de calibration du PIBS, avant que celui ne soit envoyé au Max Planck Institut à Lindau (Allemagne) pour être intégré dans COSIMA (l'instrument de vol).

- Analyseur en masse

L'analyseur en masse est un temps de vol équipé d'un réflectron à double étages. Le principe du réflectron a été présenté dans le chapitre 2 (§2.1.1.b). L'avantage d'un réflectron à deux étages par rapport à un réflectron à un étage est sa taille. En effet, il est plus petit qu'un réflectron à un étage, ce qui est avantageux pour les applications spatiales. Les ions parcourent 2,60 mètres pour arriver jusqu'au détecteur. Les caractéristiques principales de cet analyseur sont les suivantes :

Résolution en masse : 1800 à la FWHM du pic à $m/z = 100 \text{ Da/q}$

Gamme de masse de travail utilisée pour nos expériences : 1- 600 Da/q

En théorie, les caractéristiques de l'instrument utilisé permettent de mesurer des spectres de masse avec une gamme de travail plus élevée. En pratique, nous avons travaillé sur une gamme de masse plus réduite (entre 1- 600 Da/q). En effet, cette gamme est amplement suffisante pour nos analyses.

- Détection des ions & traitement du signal

Le détecteur utilisé est constitué de deux galettes microcanaux (Hamamatsu, modèle F4292-06). Afin de pouvoir exploiter le signal reçu, c'est-à-dire obtenir des spectres de masse, celui-ci va passer à la suite du détecteur à travers plusieurs modules de traitement du signal (Figure 29).

Le signal ionique est converti en courant électrique et amplifié une première fois à l'intérieur du détecteur. Cette amplification n'étant pas suffisante, il sera de nouveau amplifié par un amplificateur. Afin d'éliminer les signaux parasites de faibles intensités, le courant passe ensuite à travers un discriminateur, puis à travers un circuit de mise en forme des impulsions. La dernière étape est le chronomètre qui mesure le temps de vol des ions de la cible jusqu'au détecteur. Le chronomètre est enclenché avec la pulsation du faisceau généré par le chopper et arrêté lorsqu'un ion atteint le détecteur.

Après ceci, le signal est dirigé vers un ordinateur pour visualiser les spectres de masse. Ils correspondent à des histogrammes représentant Le nombre de coups des ions en fonction de leurs temps de vol. Chaque spectre est constitué de 65 280 canaux (2ns par canal). La conversion de temps de vol en « masse » (m/z pour être précis ; mais la charge z étant le plus souvent égale à 1) est réalisée grâce à notre connaissance du temps de vol de certains ions comme celui de l'hydrogène, du carbone, du sodium, de l'indium ou encore l'or de la cible. En effet, le logiciel utilisé pour lire les spectres de masse (logiciel TOF-LPCE, développé par la société P2A système), permet d'effectuer la calibration de ceux-ci par une méthode de régression linéaire grâce à l'équation ci-dessous (Eq 3.4). Il suffit à l'utilisateur d'indiquer sur le spectre mesuré le temps de vol d'au minimum deux ions, pour qu'il puisse déterminer les coefficients a et b . A titre d'exemple, pour une cible en or sans échantillon, les temps de vol de l'ion hydrogène ($m/z = 1.008$) et de l'ion Or ($m/z = 196.97$) sont respectivement d'environ 3596 ns et 37427 ns.

$$t = a \cdot \sqrt{m} + b \text{ (Eq 3.4)}$$

Avec t le temps de vol des ions, m le rapport m/z et a et b deux coefficient à déterminer pour chacun des spectres mesurés.

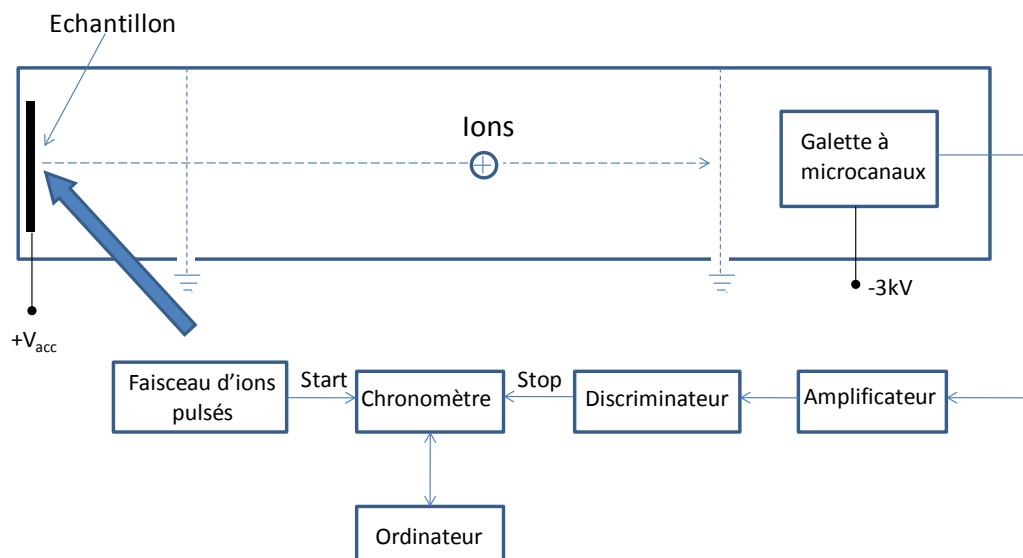


Figure 29 : Schéma illustrant les modules traversés par le signal électrique après le détecteur

Il faut noter que la carte électronique gérant la détection des ions et le transit du signal vers l'ordinateur n'est capable de détecter qu'un ion toutes les 6 ns ; c'est-à-dire que si deux ions

viennent heurter le détecteur avec moins de 6 ns d'écart, la carte n'est pas capable de « voir » le deuxième. Ainsi l'intensité des pics peut être biaisée.

3.1.1.c Mode statique et dynamique en SIMS

En SIMS, il existe deux modes correspondant à la dose d'ions primaires reçue par l'échantillon. Lorsque celle-ci est inférieure ou de l'ordre de 10^{12} ions/cm², on parle de mode statique. Dans ce mode, seules les molécules de l'extrême surface (les premières monocouches) sont analysées. L'échantillon est alors très peu altéré.

Lorsque la dose est supérieure ou de l'ordre de 10^{17} ions/cm², le faisceau d'ions primaires creuse l'échantillon en profondeur. On se situe alors dans le mode dynamique. Il est généralement utilisé pour faire des profils en profondeur de l'échantillon, de l'imagerie ou décontaminer l'échantillon en retirant par balayage quelques couches atomiques.

3.1.1.d Contamination

Lors de mes expériences, la dose d'ions primaires reçue par l'échantillon étant toujours inférieure à 10^{17} ions/cm², ces analyses ont donc été particulièrement sujettes au problème de contamination. En effet, ce sont des molécules, des atomes, des ions ou encore des fragments neutres provenant des trois premières couches mono-atomiques de l'échantillon qui sont mesurés. De ce fait, la propreté des cibles, les méthodes de préparation et de conservation de l'échantillon sont un point clé de ce type d'analyse et encore plus dans le cas de l'analyse de composés organiques car, parmi les contaminants classiques en laboratoire, on retrouve justement des composés de nature organique. Donc, pouvoir éliminer la contamination, ou au moins la caractériser précisément, est essentiel pour l'interprétation des spectres.

Toutes les étapes de l'analyse sont critiques car toutes induisent un biais qu'il faut minimiser : de la préparation de l'échantillon à l'analyse elle-même. Les sources de contaminations sont multiples et diverses : elles peuvent aussi bien provenir des cibles sur lesquelles est déposé le composé à analyser, ou encore d'impuretés contenues dans celui-ci, de la méthode de dépôt ou alors de contaminants présents dans l'enceinte d'analyse.

Il est important d'éliminer le plus de sources de contamination possible. L'analyse des spectres en sera d'autant plus simple et convaincante. Si la contamination est assez

différente de l'échantillon à analyser (ex : échantillon minéral et contamination organique), on arrivera à déterminer l'origine des différents pics présents dans les spectres de masse. Par contre, si la contamination et l'échantillon sont de même nature (ex : tous les deux organiques), ils peuvent tous les deux présenter des pics aux mêmes rapports «m/z». Il faut alors déterminer la contribution de chacun (échantillon et contaminant) dans le pic.

Nous avons identifié plusieurs contaminants récurrents ou occasionnels au cours de nos analyses :

- Le PolyDiméthylSiloxane (PDMS) qui est une huile de silicone présente sous deux formes : $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$ et $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$,
- Les phthalates qui sont des plastifiants présents dans les câbles électriques (par exemple le di-isooctyl phthalate dont la formule brute est $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$),
- Des azélates (comme le di-isodecyl azélate ($\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}_4$)) qui sont des esters et aussi des plastifiants
- Le vespel qui est un polyimide présent dans l'enceinte sous forme de joint permettant l'étanchéité,
- Des hydrocarbures issus de la fragmentation de ces phthalates ou encore azélates
- Et des alcalins ($\text{Na}^+..$) et des halogènes ($\text{Cl}^-...$)

3.1.2 Modèle de référence de COSIMA (RM)

Le modèle de référence de Lindau (RM) est la réplique exacte de l'expérience COSIMA à bord de Rosetta. Certaines des analyses réalisées avec le modèle d'Orléans ont été dupliquées avec le modèle RM afin de valider le travail en vue de sa « certification » pour les expériences COSIMA. Ses caractéristiques ont été présentées dans le chapitre précédent. La Figure 30 présente une photo de l'intérieur de l'instrument.

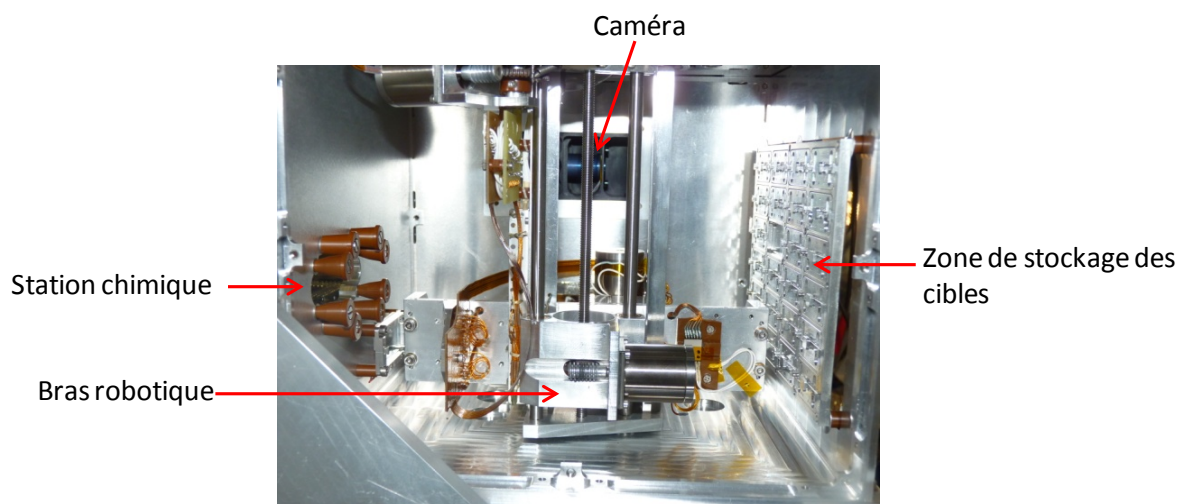


Figure 30: Photo de l'intérieur du modèle de COSIMA situé au Max-Planck Institute de Lindau (Allemagne)

Après avoir présenté les instruments avec lesquels les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées, les différentes méthodes de préparation des échantillons en vue de leur analyse seront décrites dans la partie suivante.

3.2 Préparation des échantillons

Les grains cométaires qu'analysera COSIMA seront collectés sur des cibles métalliques (argent, or et noirs d'or, d'argent, de platine et de palladium). La vitesse d'impact de ces particules sur ces cibles sera de l'ordre de 100 m/s. Afin de se rapprocher au plus près des spectres de masse obtenus par COSIMA, nos échantillons ont été déposés sur des cibles métalliques avant de les analyser. Plusieurs méthodes de dépôts ont été réalisées. La première vise à obtenir des spectres de masse de référence, utiles pour caractériser au mieux les signatures caractéristiques des composés analysés. La seconde s'attache à reproduire la collision que les grains cométaires vont subir avant leur analyse par COSIMA. Les paragraphes suivant décrivent les différents types de cibles ainsi que les différentes méthodes de dépôts utilisées.

3.2.1 Les cibles

Toutes les cibles utilisées ont été réalisées à partir de feuilles en or laminées de 0.125 mm d'épaisseur et de pureté 99,99%, fournies par la société Goodfellow. Leurs dimensions de surface sont les mêmes que celles à bord de l'expérience COSIMA, à savoir 1 cm x 1 cm.

Afin d'obtenir des spectres de masse dont l'identification des échantillons analysés ne sera perturbée par aucun signal parasite, il faut tenter d'éliminer la contamination présente sur nos cibles. Il est assez illusoire de chercher à éliminer toute la contamination. En effet, on retrouve constamment des pics pour les faibles valeurs de m/z ($m/z < 100$ Da/q). Ils correspondent à des alcalins ou encore aux fragments des contaminants de notre enceinte expérimentale comme le PDMS ou les phthalates. Le but est donc de limiter la contamination vers des valeurs de m/z supérieures à 100 Da/q.

Dans un premier temps, j'ai recherché les signatures spectrales majoritaires de ces contaminants grâce à des bases de données comme le Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry (Briggs et al., 1989) et The Static SIMS Library 4 (2006).

Puis, j'ai testé plusieurs protocoles (nettoyage avec différents solvants (acétone, n-hexane, dichlorométhane) ou passage des cibles au four à 600°C) afin d'éliminer ces contaminants sur les cibles utilisées. Je me suis concentrée principalement sur les méthodes permettant d'éliminer le PDMS et les phthalates, composés majoritairement retrouvés sur nos cibles.

Il existe deux formes de PDMS : $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$ et $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$. Par la suite je nommerai PDMS 1 : le $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$ et PDMS 2 : le $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$. Il existe également de nombreux phthalates différents, deux d'entre eux ont été clairement identifiés dans nos spectres : le di-isooctyl phthalate ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$), $M = 390.56$ g/mol) et le di-isodecyl phthalate ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_{10}\text{H}_{21})_2$), $M = 446.67$ g/mol). Leurs fragments majoritaires sont présentés dans le Tableau 12.

Après une étude visant à appliquer ces protocoles de nettoyage, j'ai identifié la méthode qui permet d'éliminer le plus efficacement ces composés. Celle-ci est décrite ci-dessous :

Avant chaque dépôt, les cibles sont placées 10 minutes dans un bain de n-hexane, puis 10 minutes dans un bain d'acétone à l'intérieur d'un bac à ultrason afin d'éliminer les contaminants inhérents à la fabrication des feuilles d'or (huiles, solvants..) qui pourraient compliquer l'interprétation des spectres de masse.

La Figure 31 présente le spectre d'ions positifs d'une cible en or avant et après nettoyage avec ce protocole et la Figure 32 un zoom de celui-ci entre 120 et 400 Da. En comparant ces deux spectres (Figures 31 et 32) et en calculant les rapports d'intensité des pics associés aux contaminants par rapport au pic de l'or (Tableau 12), une diminution flagrante de la contamination en PDMS 1 est observée (environ 90%). Cette cible n'était pas extrêmement

contaminée en phthalate. Il n'a d'ailleurs pas été possible de déterminer à quel phthalate on avait à faire précisément. Néanmoins, on remarque tout de même une forte diminution de la présence de ce composé (64 %).

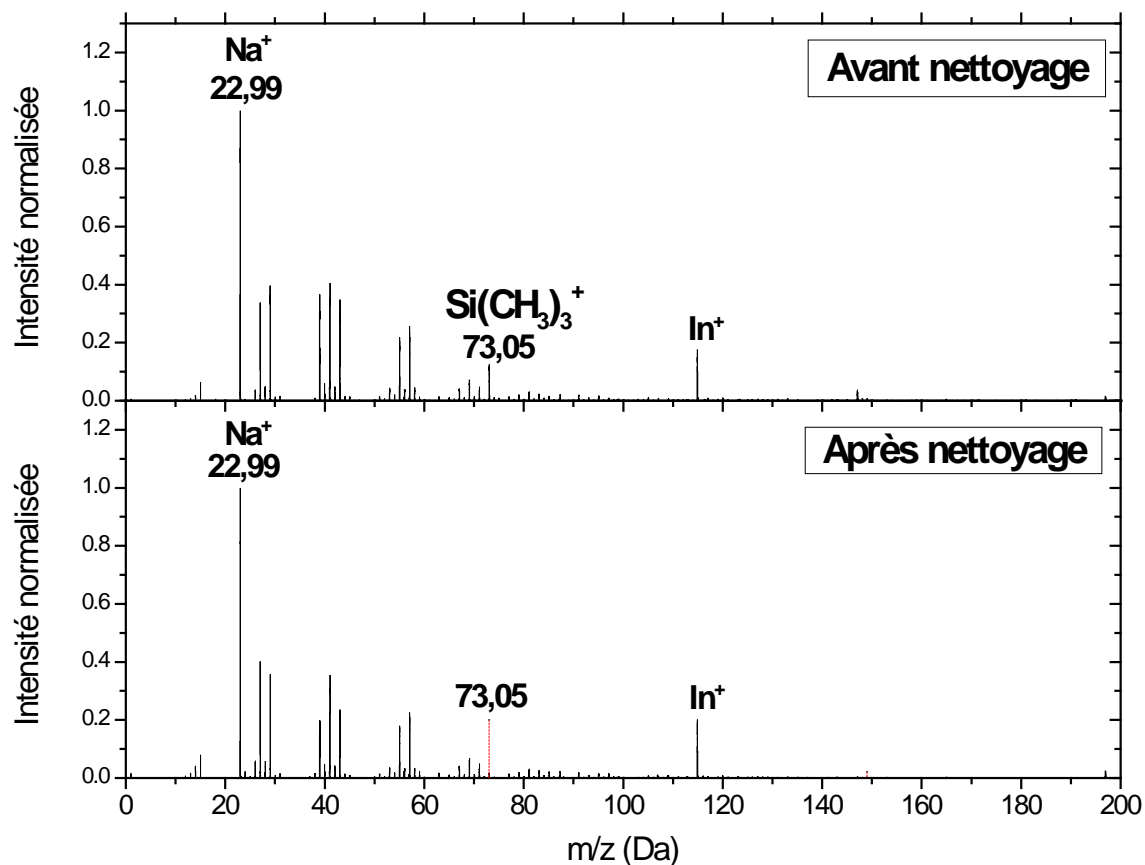


Figure 31 : Spectres de masse d'ions positifs d'une cible en or avant et après nettoyage. Pour le nettoyage, la cible a été placée dans un bac à ultrason 10 minutes dans un bain de n-hexane puis 10 minutes dans un bain d'acétone. Ces spectres ont été normalisés à l'intensité du pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 22.99$ Da. La durée d'acquisition du spectre avant nettoyage est de 10 minutes, l'intensité du pic prépondérant avant la normalisation est de 7996. La durée d'acquisition du spectre après nettoyage est de 10 minutes, l'intensité du pic prépondérant avant la normalisation est de 9739.

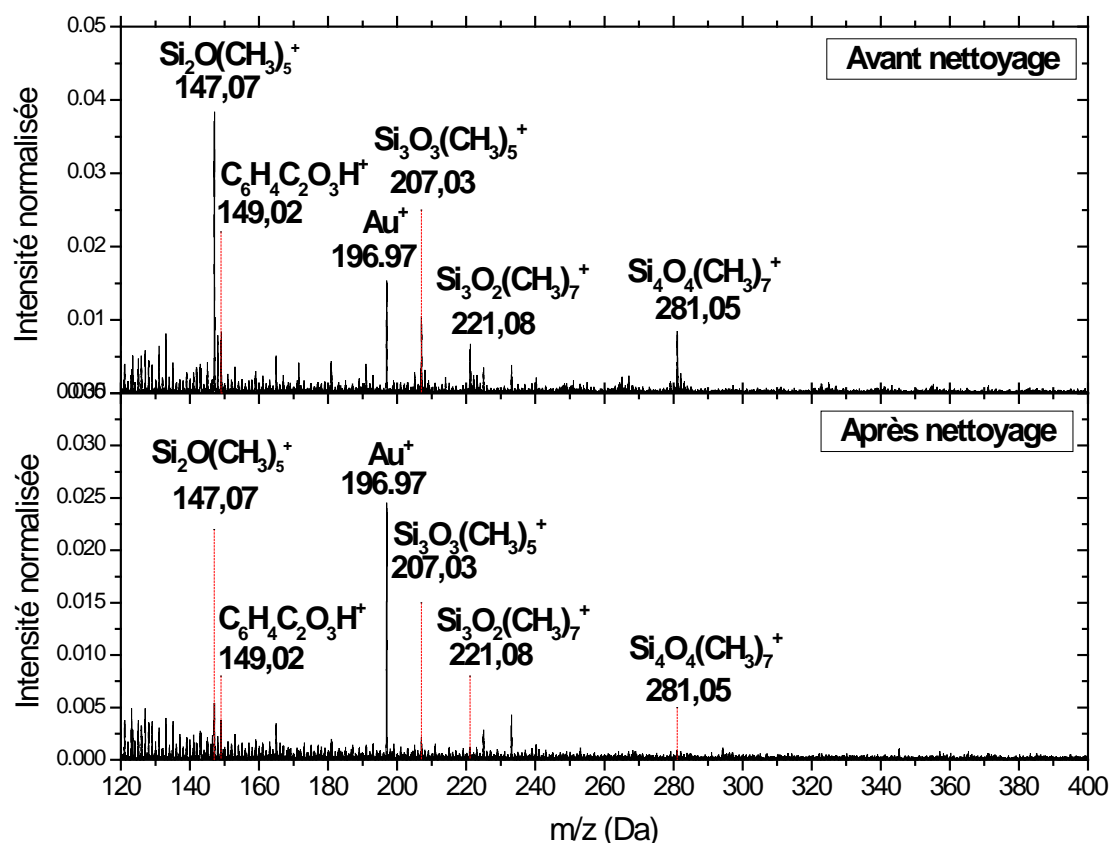


Figure 32 : Spectres de masse d'ions positifs d'une cible en or avant et après nettoyage entre 120 et 400 Da. Ces spectres ont été normalisés à l'intensité du pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 22.99$ Da.

contaminant			ratio (I_x/I_{Au})		% d'élimination
nom	Fragments majeurs	m/z	avant nettoyage	après nettoyage	
PDMS 1	$Si(CH_3)_3^+$	73.05	6.6	0.6	91
	$Si_2O(CH_3)_5^+$	147.07	2.4	0.2	93
	$Si_3O_2(CH_3)_7^+$	221.08	0.4	0.05	90
PDMS 2	$Si_3O_3(CH_3)_5^+$	207.03	0.5	/	>99
	$Si_4O_4(CH_3)_7^+$	281.05	0.5	/	>99
phthalate	$C_6H_4C_2O_3H^+$	149.02	0.4	0.1	64

Tableau 12 : Evolution du rapport I_x/I_{Au} avant et après nettoyage de la cible. I_x correspond à l'intensité du pic du contaminant, I_{Au} à celle du pic d'or. / signifie que l'intensité du pic (I_x) n'était pas significative par rapport au bruit de fond du spectre de masse.

3.2.2 Méthodes de dépôts

Dans le cas d'échantillons électriquement isolants, comme le sont les molécules organiques, pour que l'analyse en TOF-SIMS donne un résultat exploitable, il est nécessaire que l'échantillon soit déposé sur la cible métallique sous la forme d'une couche très mince.

Le dépôt idéal serait un dépôt homogène de l'ordre de quelques monocouches atomiques. En effet, un dépôt homogène permettrait de limiter la contribution de la cible dans le spectre de masse de l'échantillon analysé, ce qui limiterait donc aussi les problèmes d'interprétation liés aux contaminants amenés par celle-ci.

Une épaisseur de l'ordre de quelques monocouches atomiques est une épaisseur qui permet une décharge de l'échantillon sur le support (la cible) avant que son potentiel ne dépasse une valeur critique, qui dévierait les ions secondaires de leur trajectoire vers le détecteur. En effet, l'état de charge de surface de l'échantillon ne doit pas perturber le potentiel généré par l'optique ionique secondaire.

Un dépôt idéal serait donc un dépôt ayant un taux de couverture importante permettant de limiter la contribution de la cible et permettant une transmission maximum des ions secondaires extraits de l'échantillon vers le détecteur.

Dans les paragraphes suivants, je présenterai les méthodes de dépôts utilisées pour mes analyses.

3.2.2.a Méthodes de dépôts « simples »

Cette méthode n'est pas représentative du mode de dépôt réel que les grains cométaires vont subir avec l'expérience COSIMA à bord de Rosetta (le XM). Néanmoins, elle permet d'obtenir des spectres de masse que l'on pourra utiliser par la suite comme spectres de référence.

Cette méthode consiste à déposer l'échantillon (généralement sous forme de poudre) en faible quantité sur la cible, puis d'écraser les grains avec un pilon en agate afin d'obtenir un dépôt d'épaisseur inférieure ou de l'ordre d'une dizaine de microns, mesuré grâce à un microscope optique.

Aussi « rustique » qu'elle puisse sembler, cette méthode a conduit à des résultats tout à fait satisfaisants.

3.2.2.b. Le canon à poussières

Afin d'être plus représentatifs du mode de dépôt dans l'environnement cométaire de COSIMA, nous avons utilisé un canon à poussières qui projette des grains à une vitesse de l'ordre de 100 m/s. Le canon a été réalisé au LPC2E en s'inspirant des plans de celui conçu en Allemagne par le Pr. Klaus Horning. Le système porte-cible/échantillon est cependant différent. Au cours de mon travail de thèse, j'ai participé activement à la conception et au montage de ce canon à Orléans et en ait eu la primeur d'utilisation.

- Agencement général

La Figure 33 présente un schéma de principe du canon à poussières. Il est constitué d'une enceinte à laquelle est connecté un obturateur mécanique et un tube en inox (d'environ 1 m de long et de 1,5 mm de diamètre intérieur). Un diaphragme de 0.5 mm de diamètre et un système permettant de fixer une cible métallique sont situés à l'intérieur de l'enceinte.

Une pompe primaire sèche (Pfeiffer Vacuum) permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar est connectée à l'enceinte. La pression est mesurée grâce à une jauge et un boîtier de lecture (Leybold).

Afin de mesurer la vitesse des grains, le système BSA (Burst Spectra Analyser), équipé notamment d'un laser Hélium-Néon (He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm) et d'une cellule de Bragg permettant la subdivision du faisceau, est utilisé.

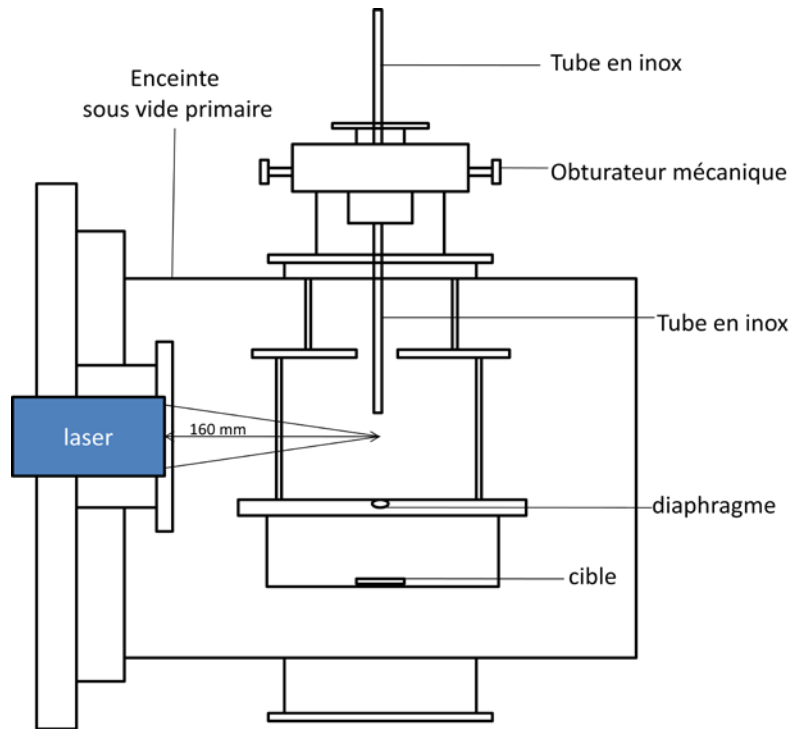


Figure 33 : Schéma de principe du canon à poussières (vue de dessus)

- Principe

Le principe de fonctionnement du canon est d'accélérer (par transmission de quantité de mouvement) des grains se trouvant dans un gaz (l'air) mis en mouvement par une différence de pression. Les grains à accélérer sont déposés à pression atmosphérique, à l'extrémité du tube en acier inoxydable à l'extérieur de l'enceinte.

Lorsque l'obturateur mécanique est actionné dans un mouvement de va et vient, durant un court instant, l'enceinte soumise à un vide primaire, et l'extrémité du tube en inox situé à pression atmosphérique, sont mis en relation. Cette différence de pression entraîne et accélère les grains le long du tube. Compte tenu du volume de l'enceinte et de celui du tube métallique, les grains vont être accélérés à une vitesse de l'ordre de 50 m/s.

- Mesure de la vitesse des grains

La mesure de la vitesse des grains est effectuée par une méthode optique. Un faisceau laser est subdivisé en deux faisceaux, grâce à une cellule de Bragg. Ceux-ci sont ensuite dirigés de manière convergente vers une zone de l'espace traversée par les grains grâce à un

système de fibres optiques et une lentille (voir Figure 34). La superposition de ces deux faisceaux produit une figure d'interférences. Localement, les franges sont perpendiculaires à la trajectoire des grains et l'interfrange (d) est connue. Le temps de parcours (t) des grains entre deux interférences successives est mesuré et la vitesse des grains est donc simplement calculée grâce à la relation d/t .

Le laser, source des deux rayons lumineux est aussi équipé d'une lentille et de fibres optiques permettant de collecter le rayonnement rétrodiffusés par les grains. Ces fibres optiques sont connectées à un photomultiplicateur et à une électronique adaptée pour le traitement du signal et le calcul direct de la vitesse des grains.

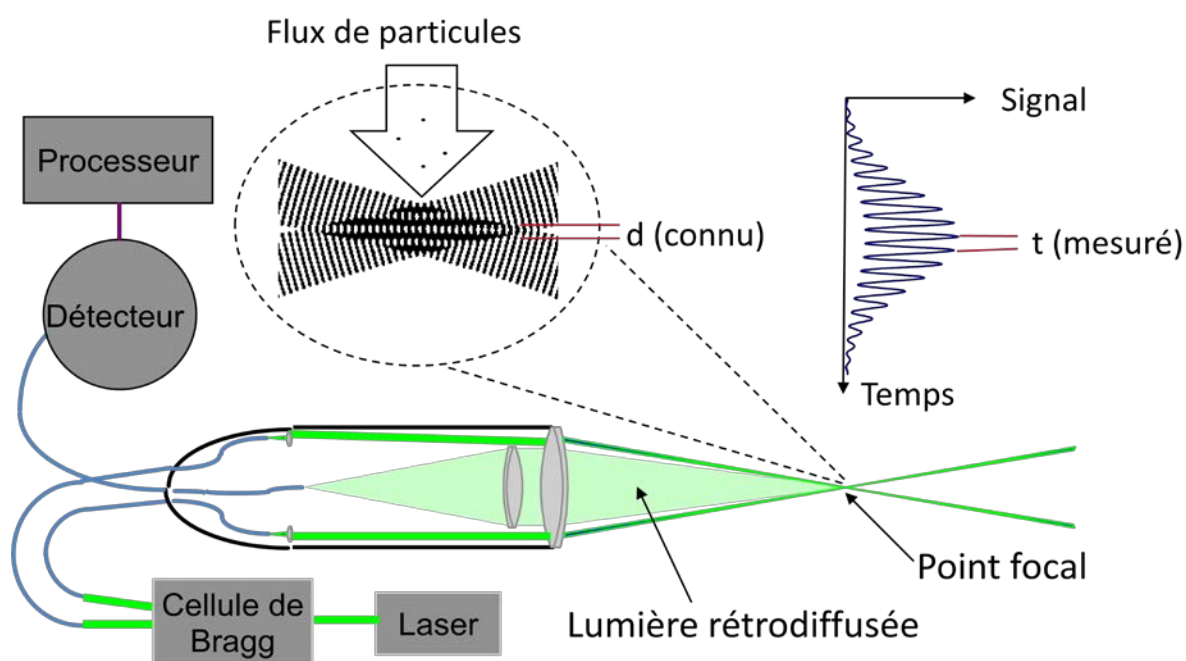


Figure 34 : Principe de la mesure de la vitesse des grains propulsés à travers le canon à poussières. Cette figure est tirée de la documentation fournie par la société Dantec BSA.

3.3 Description du dispositif expérimental « OREGOC »

Le dispositif expérimental du LISA, développé dans le cadre du projet OREGOC (Origine et évolution des Glaces et des composés Organiques Cométaires), a été utilisé afin de synthétiser des analogues de matière organique cométaire par photochimie et/ou réchauffement de mélanges de glaces. L'agencement du dispositif, les outils d'analyse utilisés puis les protocoles des synthèses réalisées sont décrits dans les paragraphes

suivants. J'ai participé au montage et effectué les premières expériences sur ce nouveau dispositif du LISA.

3.3.1 Agencement général

La Figure 35 est une photographie prise en juin 2010 du dispositif expérimental utilisé afin de synthétiser des analogues de matière organique cométaire. Les appareils décrits ci-dessous sont tous visibles sur cette photographie sauf la lampe VUV. La Figure 36 présente quant à elle un schéma de principe simplifié de ce dispositif.

L'élément central de ce dispositif est constitué par une fenêtre, en CsI ou MgF_2 , à la surface de laquelle se déroule la synthèse des analogues de matière organique cométaire.

Cette fenêtre est située au centre de l'enceinte cryogénique équipée d'un cryo-générateur à hélium (Advanced Research Systems, Inc.). Un dispositif chauffant (résistance électrique) a été inséré entre l'extrémité du cryo-générateur et le support de la fenêtre. La spécificité de ce dispositif est de pouvoir contrôler la température de cette fenêtre sur une très large gamme de température allant de 20 à 800 K. La température est mesurée par quatre capteurs de température : i.) une diode de silicium à l'extrémité du cryo-générateur, ii.) une résistance de platine sur l'élément chauffant et iii.) deux thermocouples de type E et Or-fer-chrome à l'interface entre l'élément chauffant et le support de la fenêtre. La température de l'échantillon est régulée grâce au contrôle de la puissance électrique injectée dans la résistance thermique. Cette régulation est effectuée grâce à un contrôleur LakeShore (LS 340/3464) permettant aussi d'afficher la température mesurée par les quatre capteurs. Une lampe VUV est aussi connectée à l'enceinte (Figure 36) et est utilisée afin d'initier une photochimie dans l'échantillon présent à la surface de la fenêtre. L'émission VUV de cette lampe provient d'un plasma entretenu par une décharge micro-onde dans un mélange gazeux H_2/He . Le spectre de cette lampe comporte donc principalement deux bandes d'émission : i.) une bande d'émission étroite centrée à 121.6 nm (Lyman alpha) due à l'hydrogène atomique et ii.) une bande large centrée à 160 nm due à l'émission de l'hydrogène moléculaire. L'enceinte est placée sous vide secondaire grâce à une pompe primaire (Varian SH110) et une pompe turbomoléculaire (Varian turbo-V 301). La pression est mesurée grâce à une jauge Pirani et une cathode froide, elle est de l'ordre de 10^{-7} mbar à température ambiante.

Deux tubes, faisant face à la fenêtre, permettent d'injecter les mélanges de gaz qui se condenseront sur la fenêtre refroidie à très basse température. Les mélanges de gaz sont préparés dans une rampe à gaz et l'utilisation des deux tubes indépendants permet d'éviter la réaction chimique de certains gaz à température ambiante. Des vannes micrométriques permettent de contrôler les flux de gaz et par conséquent la vitesse de dépôt des espèces se condensant sur la fenêtre. La rampe à gaz est équipée de deux capteurs de pressions de type Baratron permettant une mesure absolue de la pression de 10^{-4} à 10^3 mbar. Un groupe de pompage Pfeiffer, comprenant une pompe primaire et une pompe turbo, permet d'atteindre une pression résiduelle, mesurée grâce à une cathode froide, dans cette rampe de l'ordre de 10^{-7} mbar.

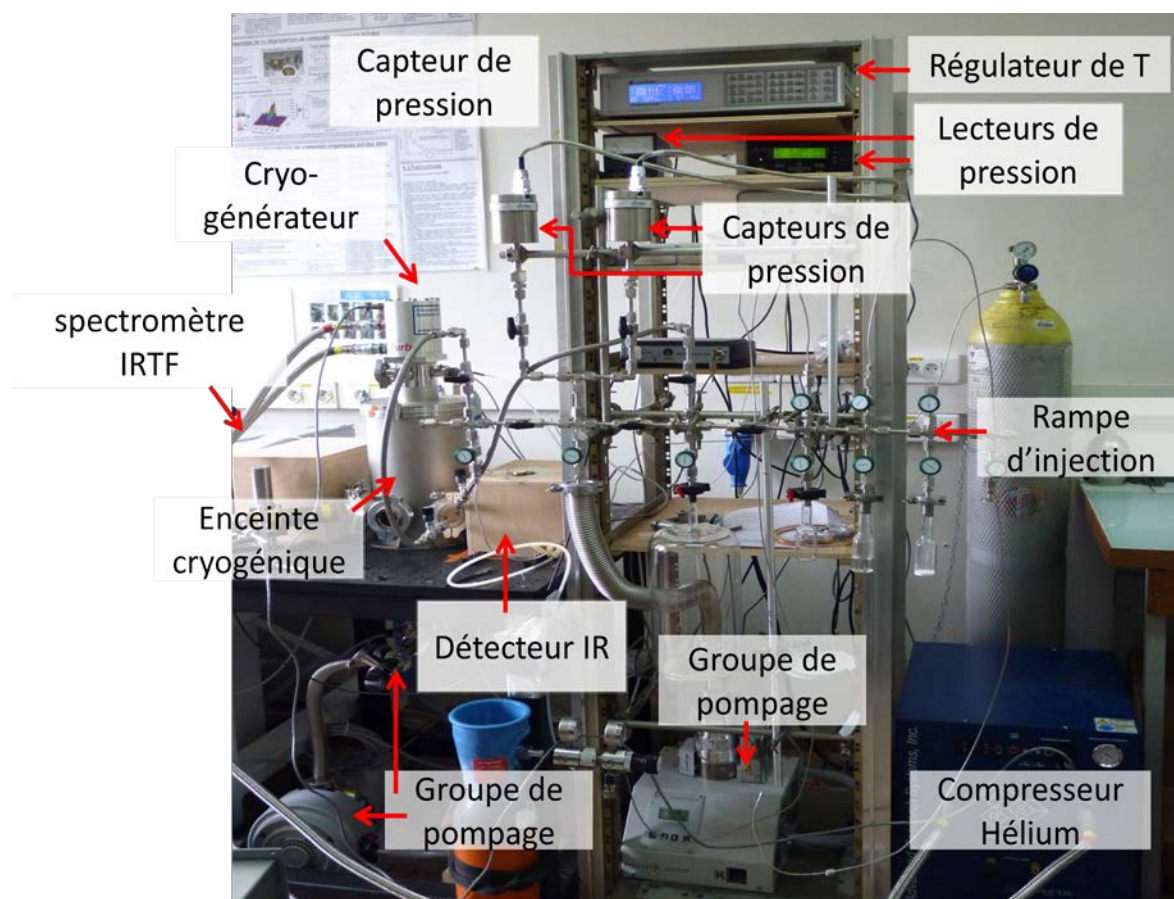


Figure 35 : Photographie d'ensemble du dispositif expérimental « OREGOC » prise en juin 2010.

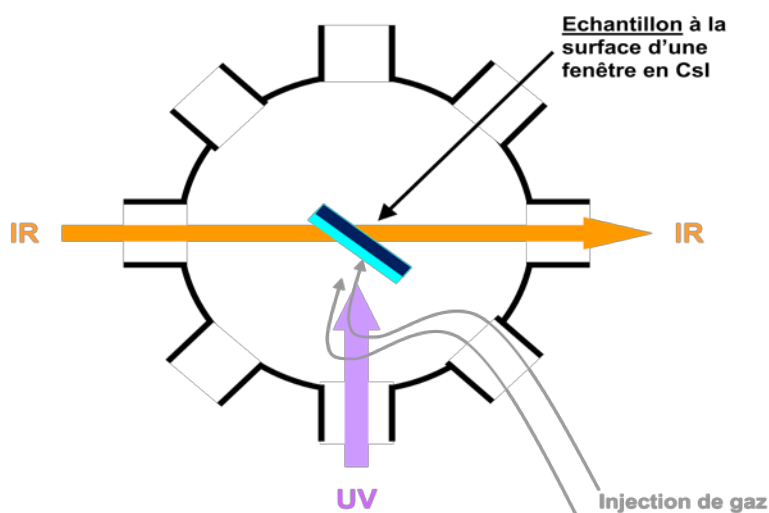


Figure 36 : Représentation schématique du dispositif expérimental « OREGOC ».

3.3.2 L'analyse chimique in-situ de l'échantillon

Les échantillons solides déposés sur la fenêtre peuvent être analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). En effet, un faisceau infrarouge est focalisé sur la fenêtre et traverse celle-ci. Le spectromètre infrarouge utilisé (Vertex 70 commercialisé par Brüker) est purgé en permanence par un flux d'air sec sans CO₂, possède une résolution nominale de 0.5 cm⁻¹ et permet d'étudier la gamme de l'infrarouge moyen allant de 6000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹.

3.3.3 Principe des protocoles de synthèse d'analogues de matière organique cométaire.

Les manteaux glacés présents à la surface de grains minéraux sont soumis à un flux de photons VUV lorsqu'ils se trouvent dans les nuages moléculaires denses du milieu interstellaire et à un réchauffement lorsqu'ils se situent dans les disques protoplanétaires. Ces deux formes d'énergie conduisent à une chimie menant à la formation de molécules organiques de haut poids moléculaire considérées comme représentatives de celles se trouvant dans les noyaux et les grains cométaires (Hagen et al., 1979; Allamandola et al., 1988)

Ces deux mécanismes peuvent être reproduits grâce au dispositif expérimental décrit précédemment et seront présentés de manière indépendante.

Dans le cas d'une synthèse « thermique », des espèces volatiles sont condensées à très basse température sur la fenêtre et sont ensuite réchauffées lentement (de 0.5 à 2 K.min⁻¹). La synthèse des composés organiques de haut poids moléculaire se produit durant le réchauffement des glaces.

Dans le cas d'une synthèse « photochimique », les espèces condensées sont simultanément déposées sur la fenêtre et photolysées. En effet, la profondeur de pénétration des photons VUV dans les glaces est de l'ordre de 100 nm alors que les dépôts peuvent être beaucoup plus épais. La photolyse simultanée au dépôt permet donc d'initier une photochimie dans le volume complet de l'échantillon et ainsi d'augmenter la quantité de molécules organiques de haut poids moléculaire produites. Le dépôt et la photolyse sont stoppés de manière simultanée lorsque la fenêtre et l'échantillon se trouvent encore à très basse température. Lors de cette première étape, de nombreux radicaux sont produits dans l'échantillon solide grâce à la photolyse de celui-ci. Cet échantillon est ensuite réchauffé lentement jusqu'à la température ambiante. Lors de la seconde étape, les radicaux vont se recombinaison entre eux et avec les molécules environnantes pour produire les composés organiques de haut poids moléculaire.

Dans tous les cas, l'échantillon présent sur la fenêtre de CsI ou de MgF₂ est retiré de l'enceinte cryogénique, puis placé dans une cellule de transport remplie d'un gaz inerte permettant de limiter la contamination durant le transport depuis le LISA (Créteil) jusqu'au LPC2E (Orléans).

3.4 Description des échantillons organiques analysés en TOF-SIMS

Cette partie est dédiée à la présentation des composés chimiques analysés en TOF-SIMS pour ce travail de thèse. La première section est relative aux échantillons commerciaux. La seconde section présente les échantillons représentatifs de la matière organique cométaire, ainsi que leur synthèse.

3.4.1 Les échantillons commerciaux

Tous les échantillons commerciaux analysés, ainsi que leur provenance et leur pureté sont reportées dans le Tableau 13.

Molécules analysées	Formule brute	fournisseur	pureté
cytosine	$C_4H_5N_3O$	Alfa Aesar	98%
uracile	$C_4H_4N_2O_2$	Acros Organics	99%
thymine	$C_5H_6N_2O_2$	Fluka	97%
adénine	$C_5H_5N_5$	Aldrich	99%
hypoxanthine	$C_5H_4N_4O$	Aldrich	>99%
Guanine	$C_5H_5N_5O$	Aldrich	98%
imidazole	$C_3H_4N_2$	Avocado	99%
2-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	Acros Organics	99%
4-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$	Alfa Aesar	98%
isocytosine	$C_4H_5N_3O$	Acros Organics	99%
HMT	$C_6H_{12}N_4$	Fluka biochemika	>99,5%
Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$	Aldrich	>99%
Acide glycolique	$C_2H_4O_3$	Acros Organics	99%
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	Aldrich	>99,5%
Acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	Merck	97%
POM	$(CH_2O)_n$	Prolabo	>99%

Tableau 13: liste des composés commerciaux analysés par TOF-SIMS

3.4.2 Les analogues de matière organique cométaire

Ce travail de thèse a aussi porté sur l'analyse d'échantillons représentatifs de la matière organique cométaire. La majorité de ceux-ci ont été synthétisés au LISA. Les paragraphes suivants présentent leur synthèse. Un grain de la météorite Murchison a aussi été analysé.

3.4.2.a Les polymères de HCN

La synthèse des polymères de HCN est réalisée par polymérisation de l'acide cyanhydrique (HCN) en présence d'un catalyseur, en l'occurrence de l'ammoniac anhydre. L'acide cyanhydrique n'étant pas un produit commercial, la synthèse se déroule en deux étapes : dans un premier temps la synthèse de HCN, puis sa polymérisation.

L'acide cyanhydrique est synthétisé à l'état gazeux dans un ballon sous vide ($<10^{-5}$ mbar) par la réaction de l'acide stéarique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, MERCK, 97%) et du cyanure de sodium (NaCN , Aldrich, 98%). Ces deux composés sont sous forme solide. Cette réaction est réalisée à 350 K. A cette température, l'acide stéarique fond (sa température de fusion est de 342,6 K) ce qui favorise le mélange des deux poudres et donc la production de HCN. Tous les gaz produits durant cette réaction sont piégés à l'intérieur d'un tube plongé dans un bain d'azote liquide. Celui-ci est ensuite réchauffé lentement jusqu'à 140 K afin de sublimer les impuretés contenues dans les glaces. A cette température, HCN reste piégé sous forme solide. La pureté de l'échantillon produit est vérifiée par spectroscopie IRTF. Le contaminant principal trouvé est l'acide formique (HCOOH). Le CO_2 , produit par la décomposition thermique de l'acide stéarique, est éliminé durant la distillation.

La seconde étape consiste en la polymérisation de HCN en présence d'un catalyseur. Plusieurs méthodes ont été proposées pour la synthèse de ces polymères. Les principales sont les suivantes :

- polymérisation anionique de HCN (Völker, 1960a);
- production par des décharges électriques dans un mélange de gaz (méthane (CH_4), ammoniac (NH_3), eau) (Matthews & Moser, 1966) ;
- polymérisation de HCN liquide catalysée par une base (ammoniaque (NH_4OH) ou triéthylamine ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), seul ou contenu dans une solution aqueuse ou organique (acétonitrile (CH_3CN)). (Matthews & Moser, 1967)
- production par l'hydrolyse basique de l'aminocétonitrile ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$) (Moser & Matthews, 1968), de l'aminomalononitrile ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$, trimère de HCN) ou du diaminomaléonitrile ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$, tétramère de HCN) (Moser et al., 1968) ;

- réaction de HCN sur la partie réactive (le nitrile) du poly- α -cyanoglycine, un polyamide analogue du polyaminomalonitrile (Warren et al., 1974; Minard et al., 1975) ;
- l'acide cyanhydrique liquide polymérise spontanément à température ambiante (Matthews, 1995a).

Le choix du protocole a été déterminé par la pertinence des réactifs dans le contexte cométaire. Comme l'ammoniac a été détecté dans de nombreux milieux astrophysiques et notamment les comètes, nous l'avons choisi comme catalyseur de cette réaction.

L'acide cyanhydrique et l'ammoniac (Air Liquide, 99.995%) sont introduits dans un erlenmeyer dans les proportions suivantes 10 :1 (HCN : NH₃). Celui-ci est ensuite clos hermétiquement. A température ambiante HCN est en phase liquide tandis que NH₃ est sous forme gazeuse dans l'erlenmeyer. Au fur et à mesure de la polymérisation, la couleur de la solution change : incolore au début, elle passe du jaune, au marron et finalement au noir. Des composés solides vont aussi apparaître. Pour l'échantillon analysé, la polymérisation a duré 51 jours.

3.4.2.b Le polyoxyméthylène

La synthèse du polyoxyméthylène (POM) a été effectuée grâce au dispositif OREGOC présenté dans le paragraphe §3.3 dans des conditions représentatives de la chimie interstellaire et des glaces cométaires.

Même si le POM est un polymère de formaldéhyde (CH₂O), sa synthèse n'est pas efficace à basse température en l'absence d'ammoniac comme l'ont montré Schutte et al. (1993a). Nous avons donc synthétisé cet échantillon, nommé par la suite « POM Lab », par la réaction de polymérisation du formaldéhyde en présence d'ammoniac (Schutte et al., 1993a). Le formaldéhyde vendu commercialement contient toujours des traces d'eau ou d'eau et de méthanol, ce qui rend impossible d'obtenir une pureté supérieure à 99 %. Pour cette expérience, il doit donc être aussi synthétisé. Pour cela, la décomposition thermique du POM commercial (Prolabo) a été réalisée. En effet, sous l'effet de la température, le Polyoxyméthylène se décompose et produit uniquement du formaldéhyde (Zimmermann & Behnisch, 1982).

L'ammoniac et le formaldéhyde, gazeux, sont déposés sur la fenêtre refroidie à 20 K. Une fois que le mélange de glaces $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$ est réalisé, il est ensuite réchauffé à 2 Kelvins par minute. Le polyoxyméthylène est produit durant le réchauffement de ces glaces comme Schutte et al (1993a) l'ont déjà montré.

3.4.2.c Analogue de résidu organique cométaire

L'échantillon a été synthétisé grâce au dispositif expérimental OREGOC. Un mélange de gaz $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$, dans les proportions suivantes 10 : 2 : 1, a été injecté et irradié simultanément dans la chambre cryogénique. Le processus d'injection/irradiation a duré environ 39 heures. Les caractéristiques de lampe UV utilisée pour l'irradiation ont été présentées dans le paragraphe §3.3.1. Au fur et à mesure de l'injection, le mélange de gaz irradiés vient se condenser sur la fenêtre en Csl maintenue à 25 K. Les glaces formées sont ensuite réchauffées jusqu'à 315 K. L'évolution des glaces a été mesurée par un spectromètre IRTF présenté dans le paragraphe §3.3.3.a. Le résidu organique, restant sur la fenêtre à la fin de cette expérience, peut alors être sorti de la chambre et analysé par spectrométrie de masse.

3.4.2.d Grain de la météorite Murchison

Un grain de la météorite Murchison nous a été fourni par le National History Museum de Londres. La référence de l'échantillon analysé est BM1988, M23.

3.5 Outils d'aide à l'interprétation des spectres

3.5.1 Le Logiciel TOF-LPCE

Pour être interprétable, un spectre de masse nécessite des prétraitements, qui sont effectués par un logiciel spécifique à chaque type de spectromètre de masse et fourni usuellement par le fabricant. Dans le contexte de cette thèse, les logiciels propriétaires propres aux deux instruments TOF-SIMS utilisés ne possèdent pas les configurations optimales d'un instrument commercial. Ces prétraitements des spectres bruts consistent généralement à (i) calibrer en masse le spectre mesuré, (ii) calculer les centroïdes des pics afin d'associer à chaque pic un ratio m/z précis représentant la masse m et la charge z des

molécules (en TOF-SIMS, la charge des ions positifs générés est généralement de 1, ceci revient donc à associer à chaque pic une masse).

Une fois que chaque pic est associé à un rapport m/z , l'interprétation du spectre de masse commence. De manière générale, l'attribution du centroïde d'un pic à une formule brute se déroule en plusieurs étapes :

a) Connaissant les masses exactes de la majorité des atomes existants (y compris les isotopes), les combinaisons d'atomes ayant une masse voisine de celle du centroïde du pic mesuré peuvent être déterminées. Après avoir éliminé toutes les formules brutes n'ayant pas de sens chimique, le pic est généralement associé à la formule brute ayant la masse la plus proche de celle du centroïde mesuré.

b) Dans un second temps, on vérifie la cohérence de ce choix vis-à-vis de l'interprétation des autres pics du spectre de masse. Par exemple, si la présence de l'isotope 35 du chlore est détectée, on devrait retrouver également un pic associé à l'isotope 37 du chlore.

Une des applications du logiciel, utilisé pour le traitement des spectres de masse, mesurés avec l'instrument d'Orléans, est justement le calcul des dix formules brutes les plus proches pour le centroïde d'un pic donné. Cette application n'est valable uniquement que pour les composés constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

Les atomes, pris en compte pour ce calcul, sont les isotopes les plus abondants des atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène : soit ^{12}C , ^1H , ^{14}N , ^{16}O . Les abondances des autres isotopes (Tableau 14) sont nettement inférieures vis-à-vis de ces derniers, ce qui nous permet de les négliger en raison de la résolution instrumentale. En effet, à titre d'exemple, pour séparer deux pics, le premier lié à l'ion $^{12}\text{CH}^+$ ($m/z=13.007825$, abondance : 98.89%) le deuxième lié à l'ion $^{13}\text{C}^+$ ($m/z=13.003355$, abondance : 1.08%), la résolution de l'instrument devrait être au minimum de 2910 à la FWHM de ces pics. De plus, compte tenu de la faible abondance de $^{13}\text{C}^+$ par rapport à $^{12}\text{CH}^+$, la dynamique de mesure doit être importante pour que le pic lié à l'ion $^{13}\text{C}^+$ soit identifiable.

Elément	Isotope	Masse exacte	abondance (%)	Isotope	Masse exacte	abondance (%)	isotope	Masse exacte	abondance (%)
Hydrogène	¹ H	1.007825	99.985	² H ou D	2.014102	0.015			
Carbone	¹² C	12.000000	98.89	¹³ C	13.003355	1.08	¹⁴ C	14.003242	0.03
Azote	¹⁴ N	14.003074	99.63	¹⁵ N	15.000109	0.37			
Oxygène	¹⁶ O	15.994915	99.757	¹⁷ O	16.999132	0.038	¹⁸ O	17.99916	0.205

Tableau 14 : Abondances et masses exactes des isotopes des atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Ces valeurs sont tirées de Lide (2006)

3.5.2 Mise en évidence de motifs répétitifs dans les spectres de masse

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les grains cométaires contiennent des composés organiques de haut poids moléculaire dont certains pourraient être des polymères.

Les polymères sont des molécules organiques qui sont constituées d'un groupe d'atomes qui se répète, appelé unité constitutive ou monomère. Sous l'effet du bombardement d'ions primaires, ces molécules vont plus ou moins se fragmenter, et l'observation d'un motif de répétition (celui de l'unité constitutive) peut dans certains cas être visible dans leur spectre de masse.

Afin de repérer ce motif de répétition dans nos spectres de masse, nous avons élaboré un programme fonctionnant en trois étapes :

- i) à partir du spectre de masse originel, un algorithme de détection de pic détermine la masse de chaque pic (m/z)_i ayant une intensité (I_i) supérieure à un certain seuil ;
- ii) après cette étape, la différence en masse entre chaque paire de pics $\Delta(m/z)$ est calculée ; ainsi que le produit de l'intensité des deux pics considérés
- iii) la somme du produit des intensités en fonction des différences en masse avec un échantillonnage de 0.005 Da est alors représentée sous la forme d'un histogramme.

Le pic le plus intense dans l'histogramme résultant peut alors correspondre à la masse de l'unité constitutive du polymère présent dans l'échantillon analysé.

Ce logiciel a été développé sous Labview par N. Fray (MdC, UPEC

Chapitre 4 : Base de données de spectres de masse de référence et recherche de marqueurs spécifiques

L'objectif principal de ma thèse est de faciliter l'interprétation des spectres de masse, et plus particulièrement leur part organique, qui seront mesurés par l'expérience COSIMA à bord de Rosetta. Le but ultime de cet instrument est de mettre en évidence la présence de composés singuliers dans les spectres de masse des grains cométaires analysés. Néanmoins, les résultats des analyses par spectrométrie de masse de grains cométaires lors de précédentes missions in-situ n'ont pas mené à l'identification de composés particuliers. En effet, la nature (espèce minérale ou organique) de ces molécules a été déterminée. Mais seule des suggestions ont été proposées quant à la présence de molécules ou de familles de molécules spécifiques (Krueger & Kissel, 1987b; Jessberger et al., 1988; Kissel et al., 2004).

La résolution en masse de COSIMA ($m/\Delta m=2000$ à la FWHM du pic à $m/z=100$) permettant de distinguer les espèces minérales des espèces organiques¹¹, une première approche pour l'interprétation de la composante organique de ces spectres serait donc d'essayer de caractériser des signatures spécifiques liées à des familles composées : molécules constitués d'atomes (C, H, O, N...), de fonctions (amine, alcool...) ou de structures (aliphatique, aromatique) particulières, déterminés à partir d'une base de données de spectre de référence, couplée à des programmes de traitement de données. Cette base de données permettrait d'ailleurs de caractériser les empreintes spectrales de composés clés à rechercher, ce qui faciliterait grandement l'interprétation des spectres de masse de COSIMA.

Dans la première partie de ce chapitre, les spectres de masse de molécules organiques d'intérêt cométaire réalisés avec le TOF-SIMS d'Orléans, et les caractéristiques de leurs signatures seront présentés. Avant d'inclure ces spectres de masse dans une base de données utilisable par l'ensemble de l'équipe COSIMA, il est nécessaire d'en vérifier la

¹¹ Cette distinction sera explicitée lors de l'analyse du grain de Murchison au chapitre suivant.

pertinence en tant que référence. De ce fait, dans une deuxième partie, la similarité de ces spectres de masse vis-à-vis (i) des spectres de masse obtenus par le modèle sol (le RM) de l'instrument COSIMA situé à Lindau, mais aussi (ii) de la méthode de dépôt employée pour ces composés, sera alors vérifiée. La troisième et dernière partie de ce chapitre portera sur l'exploitation de la base de données et la recherche de marqueurs permettant d'identifier la présence de familles chimiques spécifiques.

4.1 Constitution de la base de données de molécules de référence

4.1.1 Molécules organiques ciblées

Trois catégories de molécules organiques ont été analysées lors de cette étude :

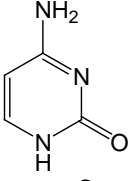
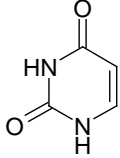
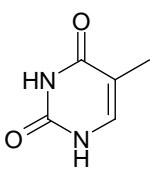
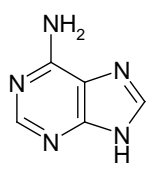
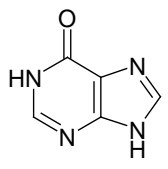
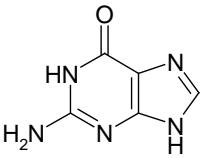
- Les molécules que l'on suppose être présentes dans les comètes d'après les mesures in situ ou les analyses d'analogues de matière organique cométaire (aussi bien naturelle comme des chondrites carbonées, ou encore des composés issus de la synthèse en laboratoire d'analogues de matière organique cométaire ou interstellaire),
- Les molécules faisant parties de la même famille chimique que ces premières, mais qui n'ont pas de rapport direct avec les comètes,
- Les molécules ayant un intérêt exobiologique ou planétologique. En d'autres termes, les molécules ayant pu contribuer à mener à l'apparition de la vie et celles qui seraient des indicateurs des conditions physico-chimiques originelles de la formation du système solaire.

La première et la dernière catégorie de molécules serviront à l'établissement d'une base de données de spectres de masse de référence. La deuxième servira à déterminer des empreintes spectrales caractéristiques de diverses familles chimiques. Les molécules, qui ont été analysées, sont classées en deux groupes principaux dans le Tableau 15:

Le premier est le groupe des hétérocycles azotés¹² constitué de molécules comportant des atomes de C, H, N et parfois O : soit les bases azotées¹³ puriques (adénine, guanine et

¹² Les hétérocycles azotés sont des molécules organiques constituées d'un cycle aromatique comportant un ou plusieurs atomes d'azote à l'intérieur de ce cycle

hypoxanthine) et pyrimidiques (cytosine, uracile et thymine), l'imidazole, quelques pyrimidines, amines et autres purines (les bases puriques étant aussi des purines). Le second est constitué de molécules comportant uniquement les atomes de C, H et O : soit quelques acides carboxyliques et un éther.

Famille	Molécule analysée	Formule brute	Formule Développée	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)
Groupe des Hétérocycles azotés				
<u>Bases azotées</u>	Cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O		111.04
	Uracile	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂		112.03
	Thymine	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂		126.04
	Adénine	C ₅ H ₅ N ₅		135.05
	Hypoxanthine	C ₅ H ₄ N ₄ O		136.04
	Guanine	C ₅ H ₅ N ₅ O		151.05

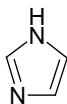
¹³ Les bases azotées sont des hétérocycles azotés étant des éléments constitutifs de l'ADN et l'ARN. Il existe deux types de bases azotées :

- les bases pyrimidiques constituées uniquement d'un hétérocycle azoté comportant 4 atomes de carbone et 2 atomes d'azote (molécules basées sur la structure de la pyrimidine)
- les bases puriques constituées de deux hétérocycles azotés accolés (une pyrimidine accolée à un imidazole, (molécules basées sur la structure de la purine)

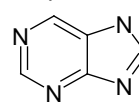
pyrimidine



imidazole



purine




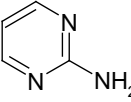
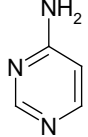
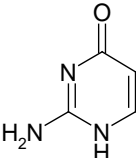
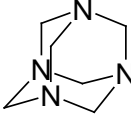
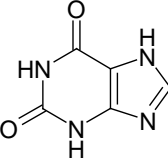
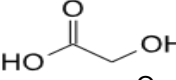
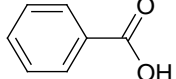
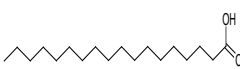
<u>Imidazole</u>	Imidazole	$C_3H_4N_2$		68.04
<u>Pyrimidine</u>	2-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$		95.05
	4-aminopyrimidine	$C_4H_5N_3$		95.05
	Isocytosine	$C_4H_5N_3O$		111.04
<u>Amine</u>	HMT	$C_6H_{12}N_4$		140.10
<u>Autre Purine</u>	Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$		152.03
Groupe des molécules constituées de C, H et O				
<u>Acides carboxyliques</u>	Acide glycolique	$C_2H_4O_3$		76.02
	Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$		122.04
	Acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$		284.27
<u>Ether</u>	POM	$(CH_2O)_n$		

Tableau 15 : Liste des molécules analysées. Les masses molaires présentées ont été calculées à partir des isotopes majeurs du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

- Cas des hétérocycles azotés, molécules constituées des atomes de C, H, N et parfois O :

Parmi les hétérocycliques azotées, notre choix s'est porté plus particulièrement sur les bases azotées. En effet, d'après Krueger et Kissel (2006), les bases azotées seraient fortement susceptibles d'être présentes dans les noyaux cométaires. Les spectres de masse obtenus par le spectromètre de masse d'analyse in-situ CIDA, à bord de la mission Stardust, présentent une signature importante liée à l'ion cyanure ce qui, d'après Kissel et al. (2004), pourrait indiquer que la chimie de l'azote serait importante dans les grains cométaires

analysés. De plus, depuis les années 60, les analyses chimiques de chondrites carbonées (Hayatsu, 1964; Hayatsu et al., 1968; Hayatsu et al., 1975; Van der Velden & Schwartz, 1977; Stoks & Schwartz, 1979; Stoks & Schwartz, 1981), dont entre autres les météorites de Murchison et d'Orgueil, ont mis en évidence la présence de ces molécules (adénine, guanine, hypoxanthine, xanthine, uracile). Néanmoins, à cette époque, l'origine extraterrestre de ces composés n'a pas pu être établie par des mesures isotopiques en raison de leurs faibles concentrations. En 2008, ces mesures ont été affinées pour la météorite de Murchison. L'abondance du carbone 13 de l'uracile et de la xanthine a pu être mesurée (Martins et al., 2008). Il en résulterait que ces deux molécules (uracile et xanthine) soient d'origine extraterrestre ; même si de l'uracile terrestre a été détectée dans les analyses des échantillons du sol où a été récoltée la météorite, et que l'acide hexadécanoïque puisse être co-élué avec la xanthine et contribuer au rapport isotopique mesuré. Les récentes analyses de onze chondrites carbonées différentes vont aussi dans le sens de l'origine extraterrestre des ces composés (Callahan et al., 2011). En effet, en plus des molécules déjà identifiées par les analyses antérieures (adénine, guanine, hypoxanthine, xanthine), ces mesures ont aussi révélé la présence de trois analogues de bases azotées (purine, 2,6-diaminopurine et 6,8-diaminopurine), qui ne sont pas courantes sur Terre (Callahan et al., 2011). Par ailleurs, les bases azotées revêtent un intérêt tout particulier pour l'exobiologie, étant les éléments constitutifs de l'ADN et de l'ARN. Les hétérocycles azotés et plus particulièrement les bases azotées sont donc des composés d'intérêt notable. J'ai donc étudié l'ensemble des bases azotées et certains des hétérocycles azotés dont PUMA-1 (spectromètre de masse à bord de Vega1) avait suggéré la présence.

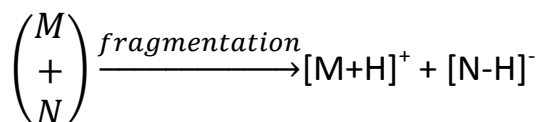
Une amine particulière a également été analysée durant cette étude : l'HéxaMéthylèneTétramine (HMT). Ce composé est en effet produit en quantité importante lors des synthèses d'analogues de matière organique cométaire ou interstellaire (Bernstein et al., 1995; Muñoz Caro et al., 2004). Aussi, bien qu'il n'ait jamais été détecté dans un milieu astrophysique jusqu'à présent, sa présence est possible dans les noyaux et grains cométaires.

- Cas du groupe de molécules constituées d'atomes de C, H et O :

Dans ce groupe de molécules constituées uniquement d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, trois acides carboxyliques et un éther particulier (le polyoxyméthylène, POM) ont été traités. En effet, les multiples analyses de la matière soluble de chondrites carbonées comme Murchison ou Orgueil ont révélé que les acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques étaient des composants abondants dans les météorites (Pizzarello et al., 2001; Botta & Bada, 2002; Sephton, 2002). De plus, Peltzer and Bada (1978) et Peltzer et al. (1984) suggèrent que les acides carboxyliques hydroxylés et les acides aminés seraient formés via une synthèse du type synthèse de Strecker. Le polyoxyméthylène est, quant à lui, un composé produit durant les synthèses d'analogues de matière organique cométaire ou interstellaire (Schutte et al., 1993a; Schutte et al., 1993b; Bernstein et al., 1995). Sa présence dans les grains cométaires permettrait également d'expliquer la source distribuée du formaldéhyde gazeux (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006). Tout comme le HMT, il n'a jamais été détecté de manière certaine dans les comètes ou météorites.

4.1.2 Recherche de signatures spécifiques des composés organiques purs

En général le spectre d'ions positifs d'une analyse TOF-SIMS est dominé par les espèces électropositives (ex: Li^+ , Na^+ , K^+ ,...) et le spectre d'ions négatifs par les espèces électronégatives (ex: F^- , Cl^- , O^- ,...). Les clusters métalliques, les ions fragments peuvent apparaître dans les deux spectres avec des intensités relatives différentes selon leur degré d'oxydation. En SIMS statique, les molécules organiques forment des ions pseudo-moléculaires positifs ou négatifs par cationisation ou anionisation, c'est-à-dire que la molécule neutre capte ou cède un proton ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}-\text{H}]^-$, ion pseudo-moléculaire respectivement dans le mode positif et négatif de l'instrument). L'émission de telles signatures a été aussi détectée pour une autre technique d'ionisation : la désorption plasma avec du Californium 252 (Macfarlane & Torgerson, 1976). Benninghoven (1983) suppose d'ailleurs que la formation de ces ions pseudo-moléculaires est régie par les mêmes processus pour ces deux techniques d'ionisation. Pour la désorption plasma, Macfarlane et Torgerson (1976) suggèrent que ces ions seraient formés suite au transfert intermoléculaire d'un proton suite à la fragmentation d'un dimère ou d'un complexe contenant la molécule étudiée.



Où N est soit la molécule analysée, soit un autre composé. Les intensités des pics moléculaires varient également selon l'état de la surface (surface réduite ou oxydée, adsorption de la molécule avec la surface,...).

En fonction de la stabilité et de l'excitation interne de l'ion pseudo-moléculaire, il peut lui-même se fragmenter. Ainsi, à des masses moins élevées que la sienne, des pics liés à la fragmentation de celui-ci sont aussi observés. Les composés organiques sont reconnaissables à leur fragmentation spécifique et aux ions moléculaires produits.

La première étape de ce travail fut de mesurer des spectres de masse d'ions positifs et négatifs pour toutes les molécules ciblées afin de déterminer les caractéristiques de leurs signatures spectrales dans les deux modes de fonctionnement de l'instrument.

La procédure d'acquisition de tous les spectres de masse d'ions positifs et négatifs est décrite au chapitre 3 (3.2.2.a) : chacun des composés a été déposé sur une cible en or selon la méthode dite « simple ». Avant le dépôt de chaque molécule, la cible a été préalablement nettoyée selon une procédure stricte (décrite dans le chapitre 3 §3.2.1), puis analysée afin de contrôler le niveau de pollution de celle-ci (spectres dénommés « blanc ») et ainsi identifier les pics parasites dûs au mode d'échantillonnage et au mode d'ionisation. Ceux-ci étant discernés, il est alors plus aisé de caractériser le pic moléculaire ou le pic apparenté de la molécule, ainsi que les pics de fragmentation.

La partie suivante présente donc les spectres de masse positifs et négatifs typiques d'un « blanc » caractéristique de la matrice support, et ceux des différentes familles de molécules analysées par des exemples spécifiques. L'ensemble des spectres acquis, et leur interprétation sont regroupés en annexe I.

4.1.2.a Spectres d'un « blanc » caractéristique

Les Figures 37 et 38 présentent respectivement le spectre positif et négatif caractéristiques d'un « blanc ».

- Spectre de masse dans le mode positif

De manière générale, les spectres d'ions positifs des « blancs » sont souvent constitués de pics associés à des alcalins comme les ions Na^+ et K^+ respectivement localisés à $m/z = 22.99$ et 38.96 Da/q . Ces pics ne posent pas de problème au niveau de l'interprétation de nos spectres de masses car pour des pics d'intensités voisines, grâce à la résolution en masse de l'instrument, les espèces minérales et les espèces organiques sont distinguables.

Ces spectres sont également toujours constitués d'ions de type C_xH_y notamment localisés à $m/z = 27,02 ; 29,04 ; 41,04 ; 43,05 ; 55,05$ et $57,07 \text{ Da/q}$. Ils correspondent respectivement aux ions C_2H_3^+ , C_2H_5^+ , C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , C_4H_9^+ . Ces signatures sont notamment issues de la fragmentation d'ions pseudo-moléculaire de contaminants, comme les phthalates ou encore les azélates, qui sont constitués de longues chaînes carbonées par exemple la formule brute du di-isooctylphthalate, contaminant parfois retrouvé dans nos spectres de masse d'ions positifs est : $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4$.

La présence de ces pics de type C_xH_y peut nous poser des difficultés au niveau de l'interprétation des spectres de masse. En effet, la contamination d'origine organique est toujours un problème dans le cas de l'analyse d'échantillons organiques car si le dépôt n'est pas homogène sur toute la surface de la cible et que la contribution de la cible est visible sur le spectre, alors l'origine de ces pics peut être discutée. En effet, certaines molécules organiques analysées peuvent également produire ces ions sous l'effet du bombardement d'ions primaires. Déterminer la contribution de la composante « échantillon » et « contamination » de ces pics est alors problématique. L'un des moyens d'éviter ces situations est l'analyse d'un dépôt homogène en couche mince.

Malgré les protocoles de nettoyage des cibles, les phthalates et ou le PDMS ne sont donc pas forcément totalement éliminés. Des signatures associées à ces composés sont encore détectées dans les spectres positifs. Leurs pics caractéristiques se situent à la masse $149,02 \text{ Da/q}$ pour les phthalates et $147,07 \text{ Da/q}$ pour le PDMS.

Des pics associés à l'indium et à l'or sont également observés. Les ions indium ($^{115}\text{In}^+$) sont les ions primaires qui bombardent l'échantillon. Les ions Au^+ proviennent de la cible, elle-même en or.

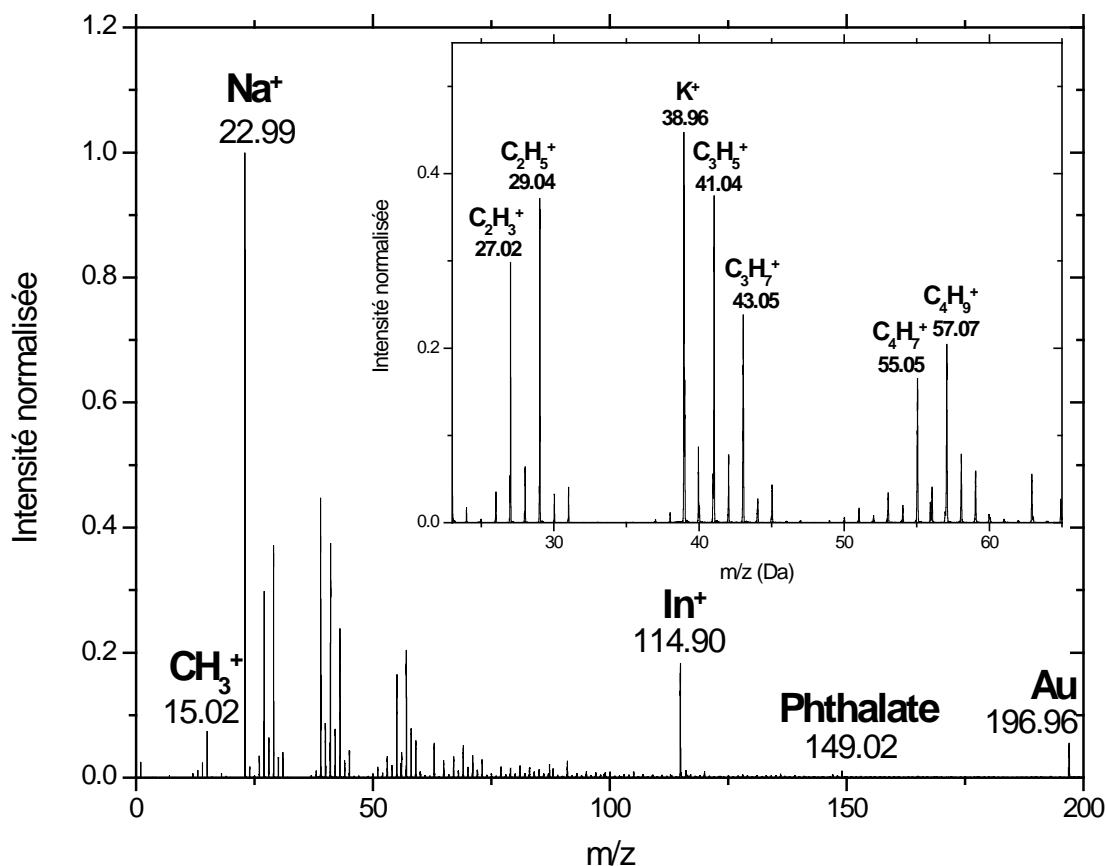


Figure 37 : Spectre d'ions positifs caractéristique d'un "blanc". L'intensité a été normalisée par rapport à celle du pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 22,99$, associé à l'ion Na^+ . Avant normalisation, celle-ci était égale à 8717 coups. La durée d'acquisition du spectre est de 10 minutes.

- Spectre de masse dans le mode négatif

Le pic prépondérant des spectres de masse d'ions négatifs des « blancs » est généralement situé à $m/z = 1,008$ Da/q. Il correspond à la présence de l'ion H^- .

Les pics associés aux ions O^- , OH^- , CN^- et CNO^- sont également détectés de manière systématique dans les spectres de « blanc » qui ont été mesurés. Ils sont respectivement localisés à $m/z = 15,99$; $17,00$; $26,00$ et $42,00$ Da/q. Leurs intensités relatives respectives varient d'un blanc à l'autre en fonction de la contamination de la cible. Les ions C^- ($m/z = 12,00$ Da/q), CH^- ($m/z = 13,01$ Da/q), C_2^- ($m/z = 24,00$ Da/q), C_2H^- ($m/z = 25,01$ Da/q) sont aussi classiquement détectés dans ces spectres de masse.

Les signatures associées aux isotopes 35 et 37 du chlore sont aussi observées à $m/z = 34,97$ Da/q et 36,96 Da/q. La présence des ions soufrés SO_3^- ($m/z = 79,96$ Da/q) et HSO_4^- ($m/z = 96,96$ Da/q) est également mise en évidence dans la majorité des spectres de « blanc » mesurés.

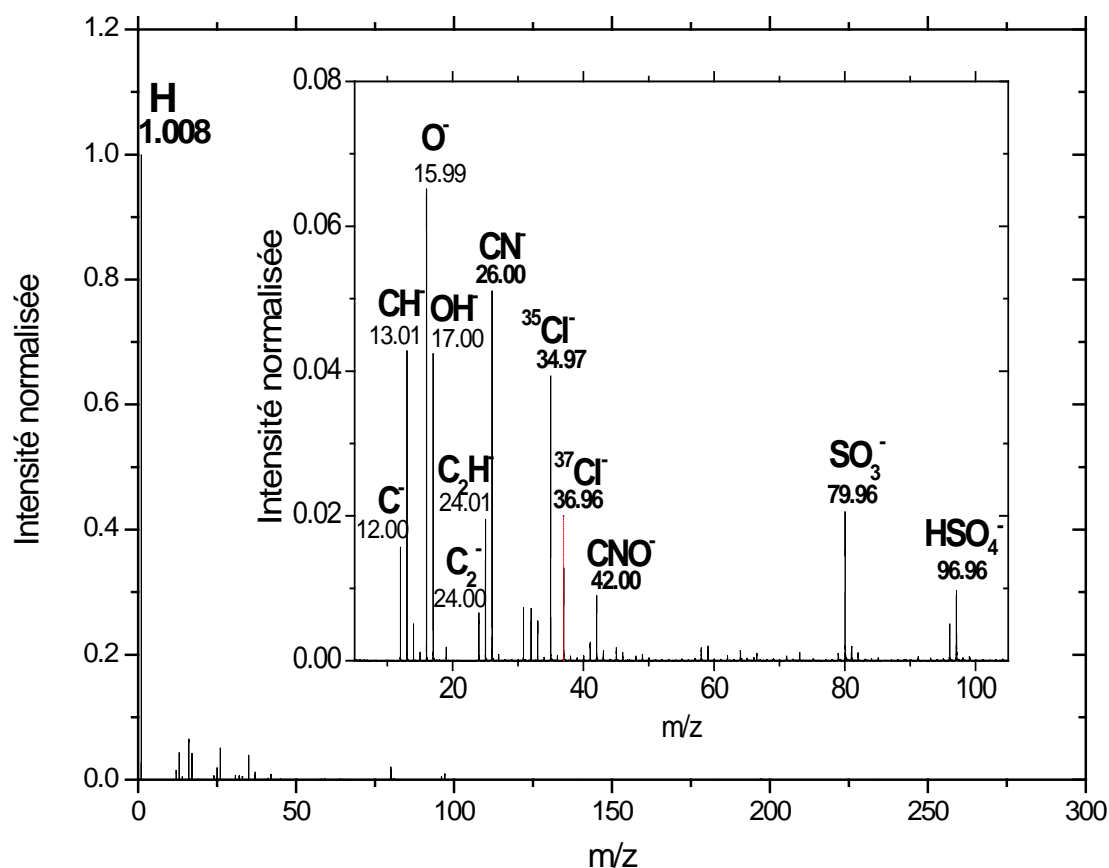


Figure 38: spectre d'ions négatifs caractéristique d'un « blanc ». L'intensité a été normalisée par rapport à celle du pic prépondérant, soit l'ion H⁻. Avant normalisation, elle était égale à 26316 coups. La durée d'acquisition du spectre est de 11 minutes.

4.1.2.b Spectres du groupe des hétérocycles azotés

Les spectres d'ions positifs et négatifs caractéristiques de quelques hétérocycles azotés analysés sont présentés dans les paragraphes suivants. L'ensemble de leur spectre de masse est présenté en annexe I.

Spectres de masse dans le mode positif

La Figure 39 présente le spectre positif de la cytosine et celui du spectre référence de la cible avant dépôt. Ce dernier présente les caractéristiques de spectres de « blanc » présentés au paragraphe précédent, à savoir la présence de pics liés à des alcalins et à des ions de types C_xH_y , mais aussi des ions $^{115}In^+$ et Au^+ .

Le spectre de la cytosine est typique des spectres d'ions positifs des bases azotées, de l'imidazole, de l'isocytosine et de la xanthine. En effet, le pic prédominant (pic dont le nombre de coups est le plus important) est celui de la molécule analysée enrichie d'un proton ($[M+H]^+$, ion pseudo-moléculaire de masse $(M+1)$). Benninghoven et al. (1976) ont observé ces mêmes caractéristiques pour 15 acides aminés analysés également par TOF-SIMS.

Généralement, les hétérocycles étudiés perdent de « petits fragments » comme NH_3 , $CHON$ ou encore CH_2N_2 dans certains cas (par exemple pour l'adénine). A des masses plus élevées que celle de l'ion pseudo-moléculaire, on trouve également des pics caractéristiques de la molécule étudiée. En effet, celle-ci peut se combiner avec des atomes comme celui de l'or (provenant de la cible). Des signatures liées au dimère ($[2M+H]^+$), à des adduits de M et du dimère avec les ions de la surface ($[M+Au]^+$ de masse entière $(M+197)$, $[2M+Au]^+$ de masse entière $(2M+197)$) sont également observées (Figure 40).

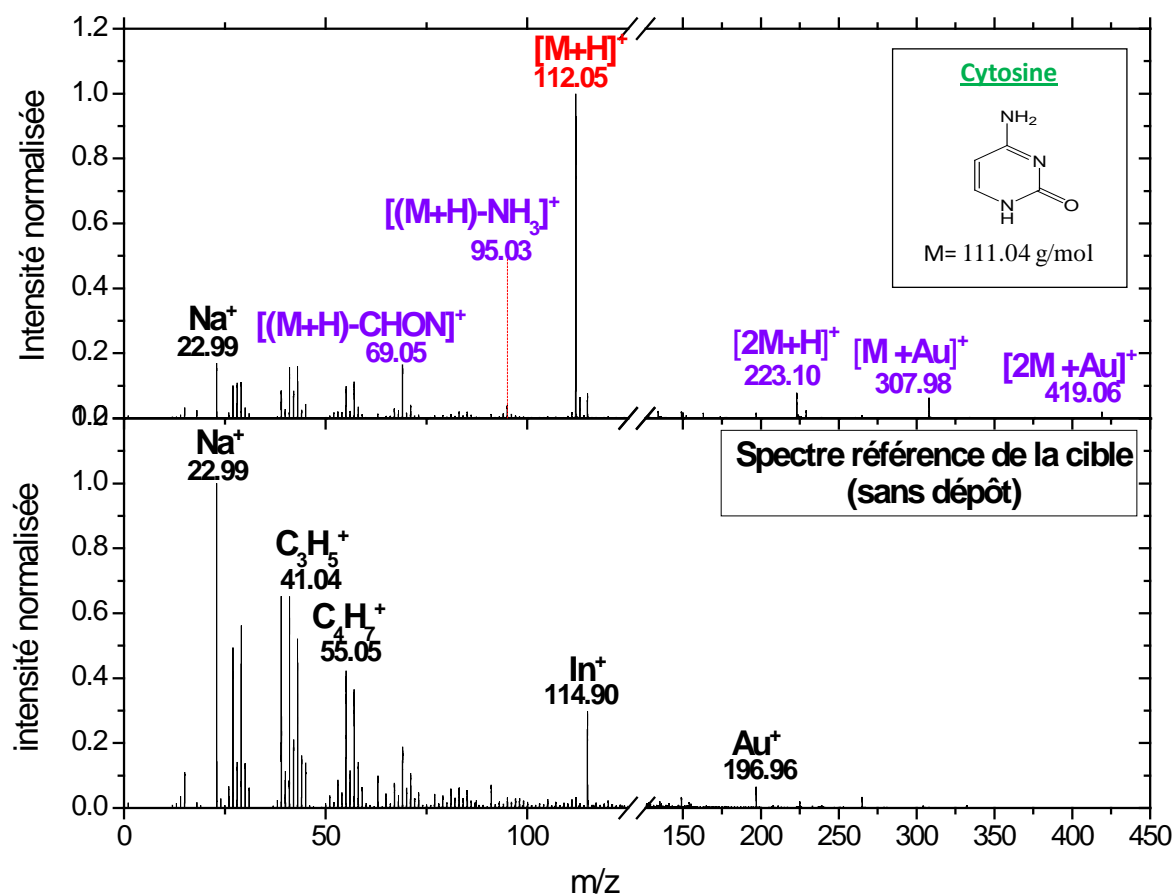


Figure 39 : Spectres de masse d'ions positifs de la cytosine et de son « blanc » associé. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prépondérant, soit le pic à $m/z=112,05$ pour le spectre de la cytosine et à $m/z=22,99$ pour son spectre de « blanc » associé. Pour des questions de visibilité des signatures en dessous de l'ion pseudo-moléculaire, l'axe des abscisses a été coupé entre 125 et 126 Da/q et l'échelle a été étirée entre 0 et 125 Da/q. La durée d'acquisition de ces spectres est de 30 minutes et 51 minutes. Avant normalisation, les pics prépondérants ont une intensité de 39505 coups pour le spectre de la cytosine et de 44348 coups pour le spectre du « blanc ».

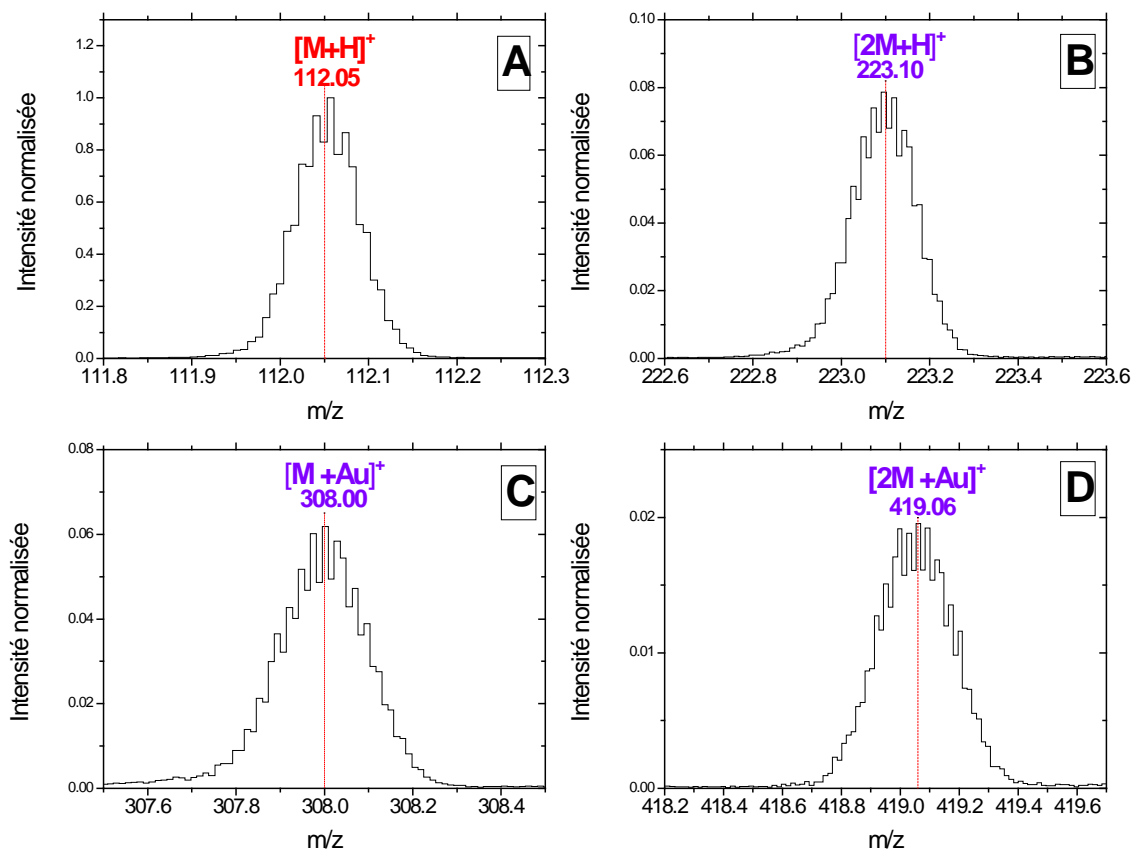


Figure 40: Spectres de masse de la cytosine A) entre 111,80 et 112,30 Da/q, B) entre 222,60 et 223,60 Da/q, C) entre 307,60 et 308,45 Da/q, D) entre 418,20 et 419,70 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic de l'ion pseudo-moléculaire de la cytosine à m/z = 112,05 Da/q. Son intensité est de 39505 coups avant normalisation.

Pour les purines (xanthine et les bases azotées puriques (adénine, guanine, hypoxanthine)), qui consistent en un cycle pyrimidine fusionné à un cycle imidazole, des signatures liées à chacun de ses cycles sont aussi observées. Par exemple pour l'adénine, des pics à m/z = 66,02 et 93,03 Da/q correspondants respectivement aux ions $C_3H_2N_2^+$ (imidazole -2H) et $C_4H_3N_3^+$ (4-aminopyrimidine -H) sont détectés (Figure 41). Des possibles voies de fragmentation menant à la détection de ces fragments sont présentés sur la Figure 42.

En conclusion, les spectres d'ions positifs de ces composés présentent systématiquement la présence de l'ion pseudo-moléculaire et d'au moins un, voire plusieurs pics associés à ces adduits avec le métal de la cible : $[M+Au]^+$, $[2M+Au]^+$. La présence d'un pic associé au dimère est également fréquemment observée. Ces spectres de masse sont donc généralement constitués des motifs suivants $[M+H]^+$, $[M+Au]^+$, $[2M+H]^+$, $[2M+Au]^+$.

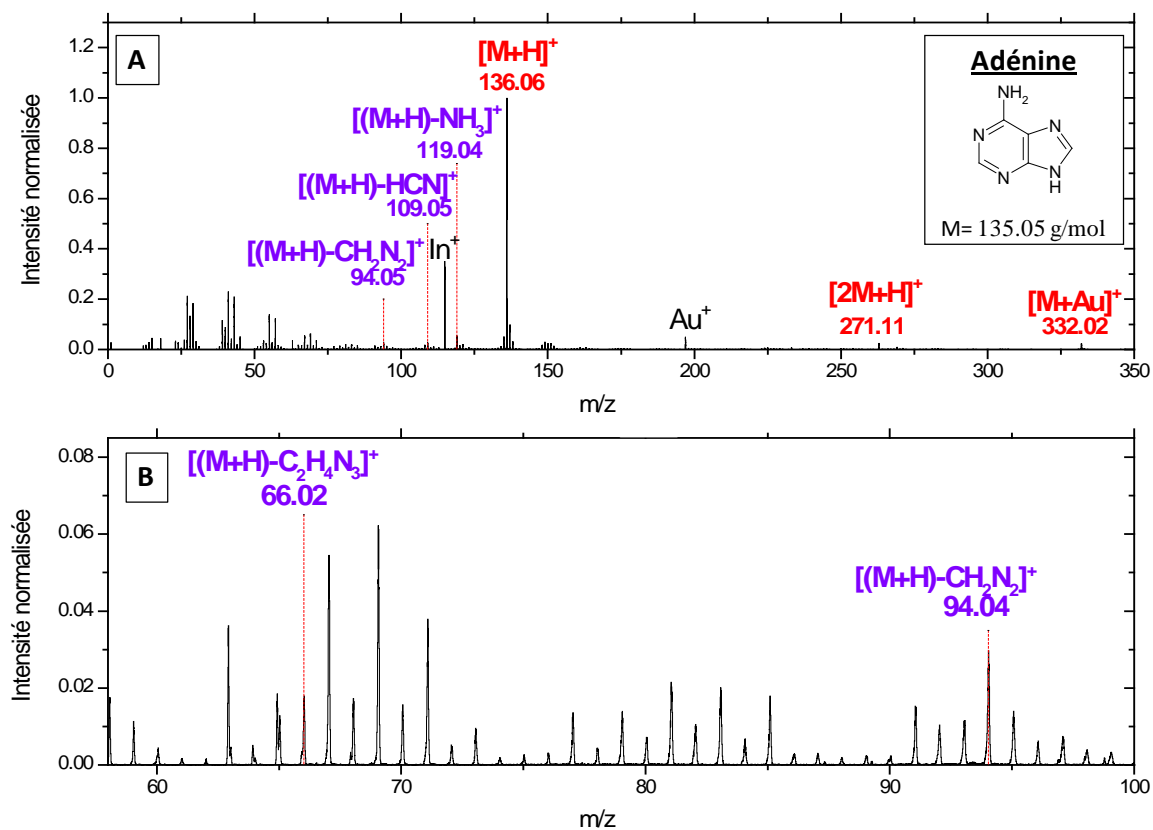


Figure 41: spectre d'ions positifs de l'adénine entre A) 0 et 350 Da/q et B) entre 58 et 100 Da/q. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant ($m/z = 136,06$ Da/q). Avant normalisation des spectres leurs intensités respectives étaient de 32138 coups. Sa durée d'acquisition est de 2H30 minutes.

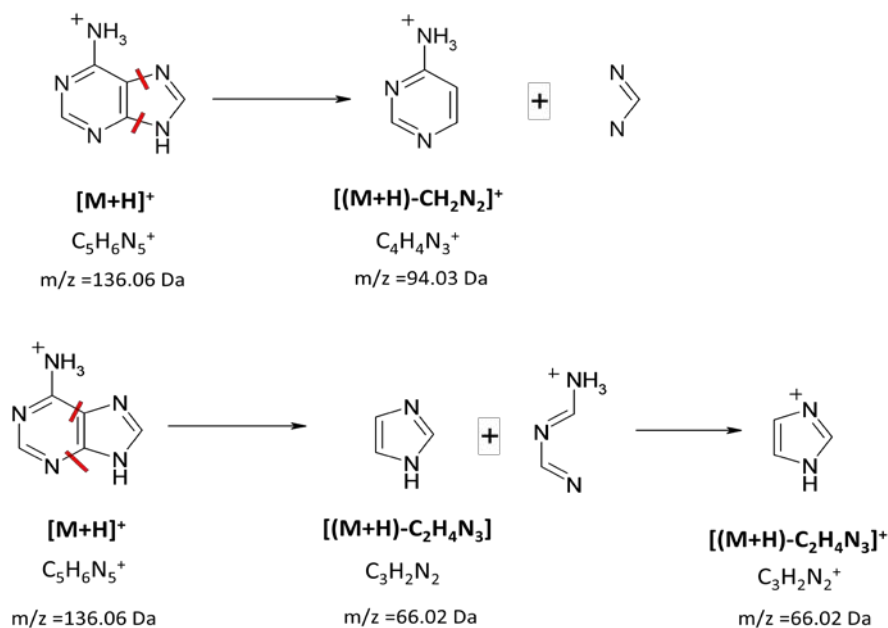


Figure 42 : Voies possibles de fragmentation de l'adénine

Les spectres de masse de la 2-aminopyrimidine et 4-aminopyrimidine et du HMT suivent de près les règles précédemment présentées. Néanmoins le pic prépondérant pour les spectres de ces trois molécules n'est pas celui de l'ion pseudo-moléculaire, mais celui d'un ion issu de sa fragmentation (Figure 43).

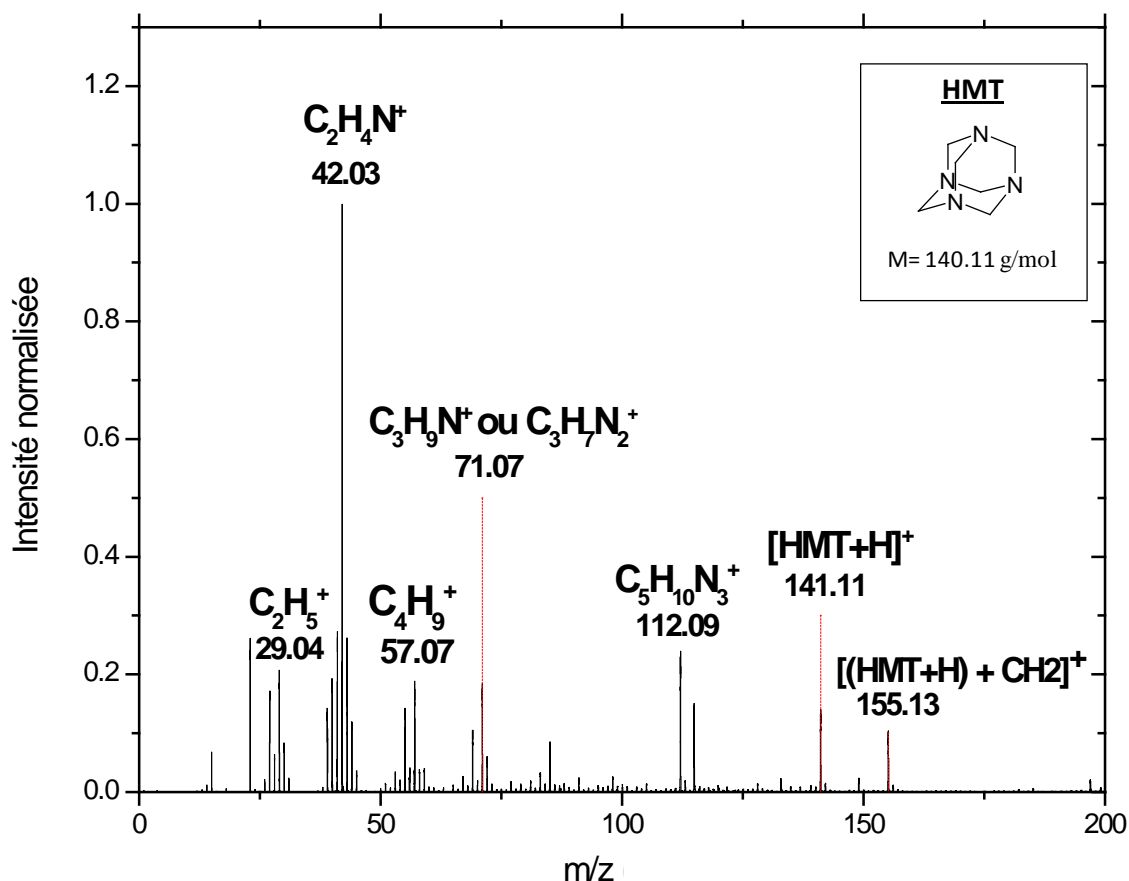


Figure 43: Spectre de masse d'ions positifs du HMT. Les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic prépondérant. Celui-ci a une intensité de 147528 coups avant normalisation. La durée d'acquisition du spectre est de 33 minutes.

Ces molécules sont plus fragiles. En effet plus l'énergie de liaison est faible et plus la fragmentation est rapide. Pour le HMT, le pic prépondérant se situe à $m/z = 42.03$ Da/q. Il est associé à l'ion $C_2H_4N^+$ ($m/z = 42.03$ Da/q). Pour la 2-aminopyrimidine, il s'agit du pic à $m/z = 29.04$ Da/q associé à l'ion $C_2H_5^+$ ($m/z = 29.04$ Da/q). Pour la 4-aminopyrimidine, le pic prépondérant est situé à $m/z = 41.04$ Da/q. Celui-ci peut être lié à la présence de l'ion $C_3H_5^+$ ($m/z = 41.04$ Da/q).

Les ions pseudo-moléculaires de ces trois molécules sont donc moins stables que ceux des bases azotées. Pour le HMT, ceci pourrait s'expliquer par le fait que la charge de l'ion

pseudo-moléculaire formé n'est pas stabilisée par mésomérie contrairement aux autres hétérocycles azotés. Pour la 2 et la 4-aminopyrimidine, la non-observation du pic pseudo-moléculaire comme pic prépondérant n'est pas encore résolue. En effet, pour ces deux molécules, la charge peut être compensée par un effet de mésomérie. De plus, pour un autre mode d'ionisation : l'impact électronique, l'ion moléculaire est bien la signature majeure du spectre de masse (Rice et al., 1965).

Dans tous les cas, même si le pic associé à l'ion pseudo-moléculaire n'est pas le pic prédominant, leur intensité est assez importante pour facilement les identifier sur les spectres de masses. Ceci peut être par exemple constaté pour le pic de l'ion pseudo-moléculaire du HMT à $m/z = 141.11$ (Figure 43).

Spectres de masse dans le mode négatif

La Figure 44 présente le spectre négatif de la cytosine et de son spectre de blanc. Les contaminants présents sur la cible sont ceux classiquement observés pour les spectres de masse d'ions négatifs. Il s'agit principalement des ions CN^- , O^- et Cl^- respectivement situés à $m/z = 26,00$; $15,99$ et $34,97$ Da/q.

Dans le mode négatif de l'instrument, seuls les anions sont analysés. De ce fait, l'ion pseudo-moléculaire de la molécule analysée n'est plus $[M+H]^+$ mais $[M-H]^-$. La visibilité de cet ion dans le spectre de masse est beaucoup moins bonne que pour les spectres positifs. En effet, il fait partie des pics « mineurs » de l'échantillon (Figure 44). Pour certains des spectres de masses réalisés (par exemple la guanine), son intensité peut être jusqu'à plus de 50 fois moins importante que celle de la signature prédominante.

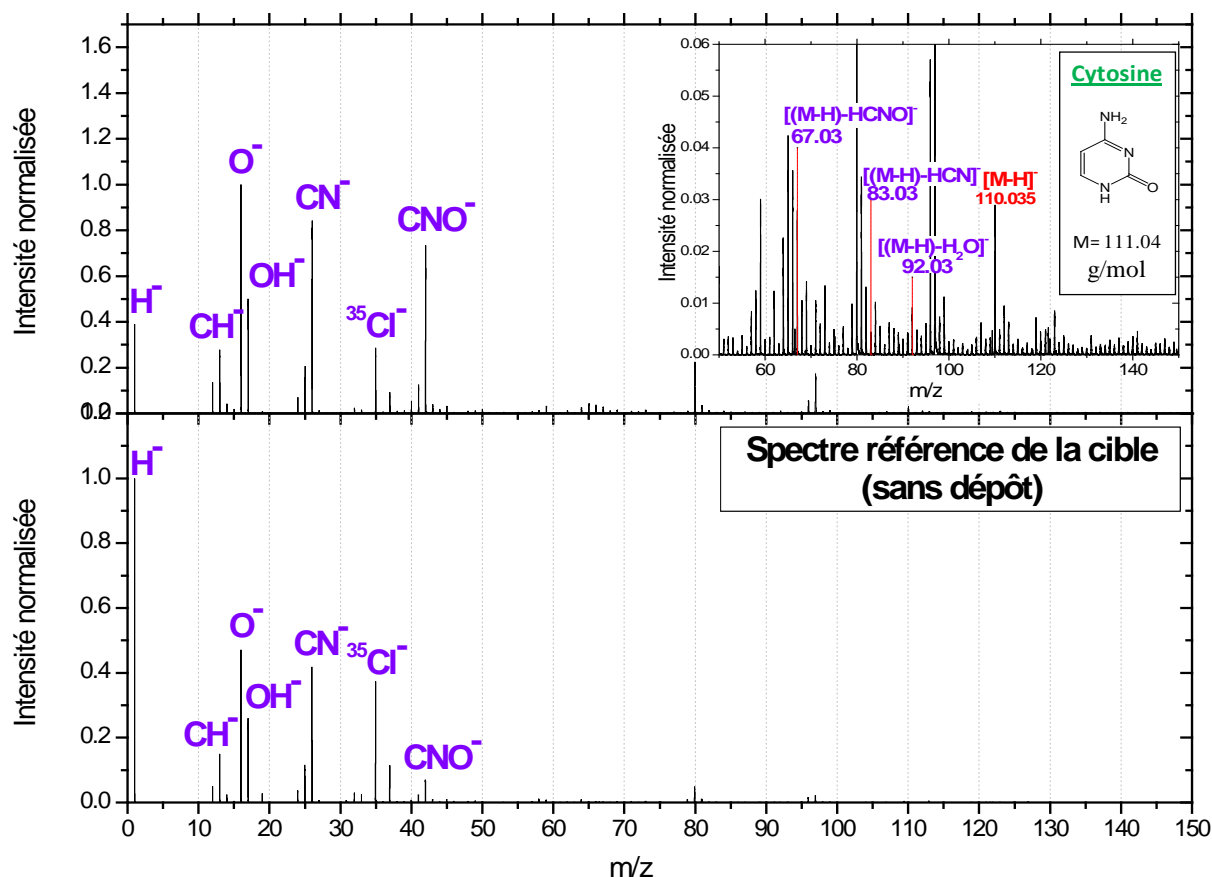


Figure 44 : Spectre de masse d'ions négatifs de la cytosine. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prépondérant, soit à $m/z = 15,99$ pour le spectre de la cytosine et à $m/z = 1.008$ pour le spectre du « blanc ». Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 21669 coups et de 13259 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 48 minutes et 15 minutes.

Dans le cas des spectres négatifs, le pic prépondérant est associé à un ion issu de la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire. De manière générale, il s'agit de l'ion cyanure (CN^-) ou de celui de l'oxygène (O^-) quand la molécule est oxygénée. Il faut toutefois noter qu'en fonction des conditions d'analyses (orientation de la cible par rapport au TOF et potentiels appliqués aux plaques de déflexion), la signature prédominante de ces spectres de masse négatifs peut être le pic d'hydrogène (H^-). Ce pic n'est absolument pas caractéristique à nos échantillons, il est présent pour la majorité des composés comportant des atomes d'hydrogène. Cette remarque peut également être faite pour les ions CN^- et O^- , qui sont présents dans l'ensemble des spectres négatifs mesurés. Néanmoins l'intensité relative des pics de ces ions vis-à-vis des autres signatures, entre le spectre de l'échantillon et le spectre de blanc, nous permet de déterminer l'origine (échantillon ou contaminant) de ce pic.

Les pics présents à des masses inférieures à celle de l'ion pseudo-moléculaire sont, tout comme pour les spectres positifs, liés à fragmentation de celui-ci. On retrouve des ions liés à la perte de NH_3 , HCN et HCNO , H_2O pour les molécules oxygénées (Figure 44).

Les spectres négatifs des hétérocycles azotés étudiés présentent en général moins d'ions caractéristiques de la molécule analysée. De plus, étant donné que l'ion pseudo-moléculaire ne fait pas partie des pics majeurs, l'identification des échantillons analysés dans ce mode d'analyse est plus difficile que pour le mode positif.

En conclusion, pour les spectres négatifs, les seules signatures systématiquement détectés sont les ions pseudo-moléculaires des molécules $[\text{M-H}]^-$. Aucune règle ne se dégage de l'étude des spectres de masse d'ions négatifs.

4. 1.2.c Spectres du groupe de molécules constituées d'atome de C, H et O

Dans cette partie, les caractéristiques des spectres positifs et négatifs des acides carboxyliques seront présentées. Les signatures du POM seront décrites dans le chapitre 6. Ces trois acides carboxyliques ont des structures différentes (Tableau 15). En effet, l'acide glycolique ou acide hydroxyacétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) est le plus petit des acides alpha-hydroxylés. C'est un composé linéaire comprenant 2 atomes de carbone, un groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) et un groupement carboxyle ($-\text{COOH}$). L'acide stéarique ou acide octadécanoïque ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) est un acide gras saturé à longue chaîne aliphatique de 18 atomes de carbone et aucune liaison covalente double. Enfin, l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) a une structure aromatique.

Spectre de masse dans le mode positif

Dans ce paragraphe, les spectres positifs des acides stéarique, benzoïque et glycolique seront présentés successivement.

- l'acide stéarique

La Figure 45 présente le spectre de masse positif de l'acide stéarique ainsi que son spectre de blanc. Je vais tout d'abord caractériser les signatures majeures du spectre du blanc afin de déterminer les pics qui sont réellement caractéristique de l'échantillon.

Le pic prédominant du spectre de blanc est situé à $m/z = 29,03$ Da/q. Il est associé à l'ion $C_2H_5^+$. D'autres signatures également reliées à des fragments du type C_xH_y sont détectées. Par exemple, la présence des ions $C_3H_5^+$ ($m/z = 41,03$ Da/q), $C_4H_7^+$ ($m/z = 55,05$ Da/q) sont observés. Un pic à $m/z=22.99$ Da/q associé au sodium est présent (Figure 46).

Le pic prépondérant du spectre de l'échantillon se situe à $m/z = 43.05$ Da/q. Il s'agit de $C_3H_7^+$. La présence de nombreux fragments associés à des ions du type C_xH_y , comme $(C_nH_{(n+1)})$, $C_nH_{(n+2)}$, $C_nH_{(n+3)}$, $C_nH_{(n+4)}$, $C_nH_{(n+5)}$, est également observée. L'acide stéarique étant constitué d'une longue chaîne aliphatique, cette molécule possède de liaisons simples C-C plus facile à rompre. Ces fragments découleraient de la scission des liaisons C-C entre les groupements $-CH_2-$ de la molécule. On peut également noter que l'intensité des pics majeurs pour les ions de type C_xH_y décroît avec l'augmentation du nombre de carbone lorsque n est supérieur à 3. Ceci est vraiment caractéristique de l'échantillon.

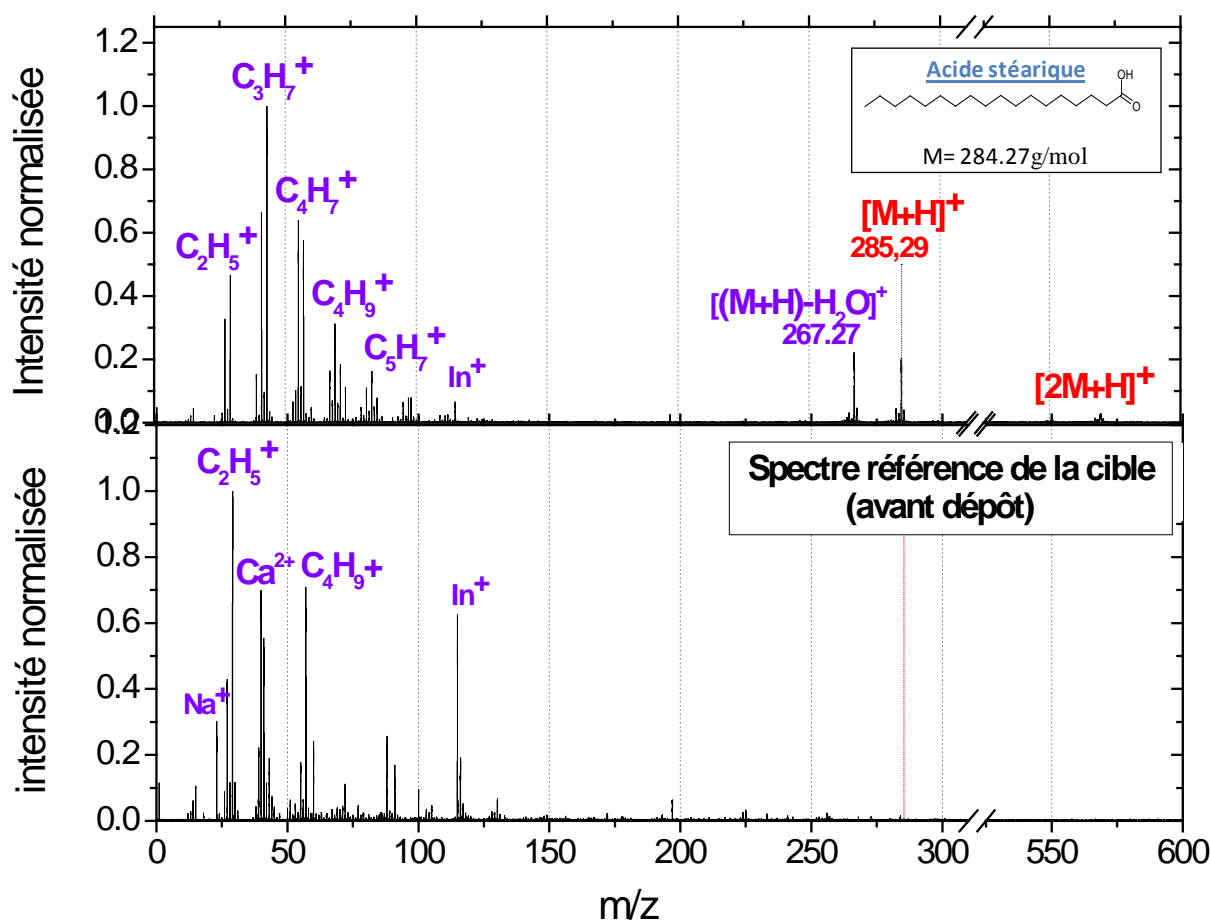


Figure 45 : Spectre de masse d'ions positifs de l'acide stéarique et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prédominant, soit le pic de l'ion $C_3H_7^+$ pour le spectre de l'acide stéarique à $m/z = 43.05$ et le pic de $C_2H_5^+$ à $m/z = 29.04$ pour le spectre référence de la cible. Pour des questions de visibilité des signatures en dessous de l'ion pseudo-moléculaire, l'axe des abscisses a été coupé entre 310 et 525 Da/q.

On retrouve également des ions du type $C_2H_4O_2^+$, $C_2H_5O_2^+$, $C_3H_5O_2^+$ issus de la fragmentation de la chaîne aliphatique en position β , γ ... par rapport au groupement carboxyle ($C(O)OH$) (Figure 46). Des ions du type $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$, $C_8H_{13}O^+$ provenant soit d'une fragmentation secondaire des ions $[(M+H)-OH]^+$ ou $[(M+H)-H_2O]^+$ ou soit directement de celle de l'ion quasi-moléculaire sont aussi détectés.

Les pics de l'ion pseudo-moléculaire ($[C_{18}H_{36}O_2 + H]^+$, $m/z = 285,2793$ Da/q) et de son dimère ($[C_{36}H_{72}O_4 + H]^+$, $m/z = 569.5509$ Da/q) sont facilement identifiables (Figure 45). En effet, aux alentours de ces gammes de masse, il y a peu de pics, et de plus ils sont le point culminant d'un motif de pics particuliers : détection des ions $[(M+H) - 2H]^+$, $[(M+H) - H]^+$, $[(M+H) + H]^+$. Ce même motif de pics est retrouvé pour le dimère. De même, les pics issus de la perte du groupement hydroxyle, $[(M+H)-OH]^+$ ($C_{18}H_{36}O^+$, $m/z = 268.2766$ Da/q), et d'une molécule d'eau $[(M+H)-H_2O]^+$ ($C_{18}H_{35}O^+$, $m/z = 267.2687$ Da/q) sont aussi remarquables que les signatures de l'ion pseudo-moléculaire dans le spectre de masse.

Lorsque l'on compare le spectre de masse du blanc avec celui de l'échantillon ceux-ci présentent des signatures bien distinctes. En effet, tout d'abord, leurs pics prépondérants sont différents : le pic prépondérant du spectre de l'échantillon se situe à $m/z = 43.05$ Da/q. Il s'agit de $C_3H_7^+$, alors que pour le spectre du blanc, il s'agit de $C_3H_5^+$. La présence des fragments de type C_xH_y sont détectés dans les deux spectres. Néanmoins elle présente une distribution particulière pour le spectre de masse de l'échantillon. De plus, la présence de l'ion associé au sodium, également est minoritaire dans le spectre de l'échantillon, ce qui tend à minimiser la contribution des signatures de la cible dans le spectre de masse de l'échantillon. La signature associée à l'ion pseudo-moléculaire de l'échantillon est clairement identifiée. Le spectre de masse positif de l'acide stéarique mesuré est donc vraiment caractéristique de l'échantillon étudié.

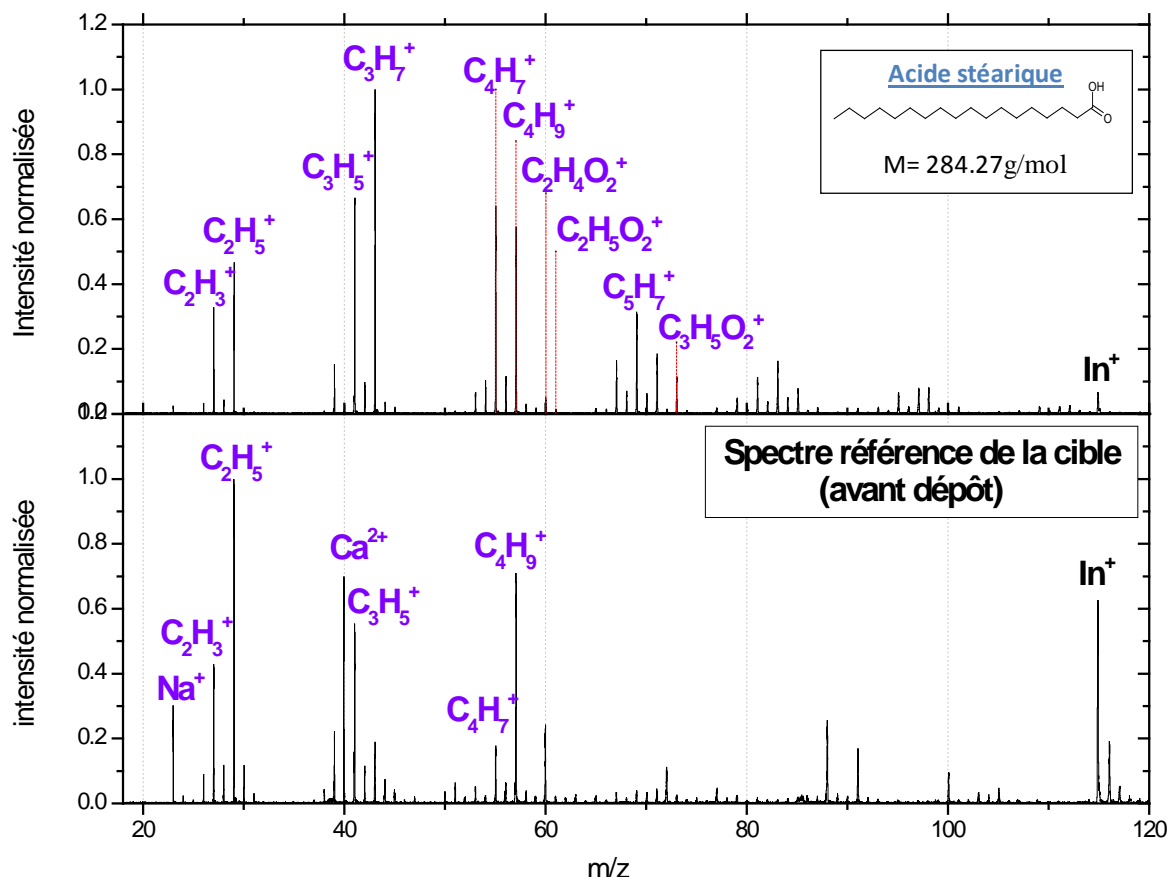


Figure 46: Spectre de masse d'ions positifs l'acide stéarique et du spectre référence de la cible entre 18 et 120 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prédominant, soit le pic de l'ion $C_3H_7^+$ pour le spectre de l'acide stéarique à $m/z = 43.05$ Da/q et le pic de $C_2H_5^+$ à $m/z = 29.04$ Da/q pour le spectre référence de la cible. Leurs intensités avant normalisation sont respectivement de 14182 coups et de 3354 coups. Leur durée d'acquisition respective sont de 1H37 minutes pour le spectre de l'acide stéarique et 16 minutes pour le blanc.

- l'acide benzoïque

La Figure 47 présente le spectre de masse positif de l'acide benzoïque et de son spectre de blanc.

Le pic prépondérant du spectre de blanc est situé à $m/z = 41,03$ Da/q. Il correspond à l'ion $C_3H_5^+$. Les signatures majoritaires de ce spectre sont associées à des ions du type C_xH_y , comme $C_2H_3^+$ ($m/z = 27,02$ Da/q), $C_2H_5^+$ ($m/z = 29,03$ Da/q) ou encore $C_3H_7^+$ ($m/z = 43,05$ Da/q). La présence d'un pic à $m/z = 105,06$ Da/q est détecté mais la nature de l'ion qui lui est associé est inconnue. On note également la présence d'un pic à $m/z = 149,02$ Da/q. Il s'agit d'un fragment caractéristique des phthalates.

Le pic prépondérant du spectre de l'échantillon se trouve à $m/z = 22,99$ Da/q. il s'agit de l'ion Na^+ . Les autres pics majoritaires du spectre se situent à $m/z = 27,02$; $29,03$; $41,03$; $43,05$, $55,05$ et $57,07$ Da/q. Ils sont associés aux ions C_2H_3^+ , C_2H_5^+ , C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ et C_4H_9^+ . Respectivement, ces pics pourraient être assimilés comme des pics caractéristiques de l'acide benzoïque. En effet, l'acide est composé d'un cycle aromatique, qui pourrait se fragmenter sous l'effet du bombardement d'ions primaires et former ce type de fragments. Néanmoins ces pics sont également présents et dans les mêmes proportions que le spectre de masse positif du blanc.

La présence de l'ion pseudo-moléculaire $[\text{M}+\text{H}]^+$, $m/z = 123,04$ Da/q n'est pas observée.

Un pic à $m/z = 105,04$ Da/q est détecté. Il pourrait correspondre à l'ion $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ ($m/z = 105,03$ Da/q) provenant de la perte d'une molécule d'eau de l'ion pseudo-moléculaire $[(\text{M}+\text{H})-\text{H}_2\text{O}]^+$. Mais compte tenu de la résolution en masse ($\Delta m = 0,05$ à $m/z = 105,03$ Da/q), il pourrait aussi bien être associé au même ion qui entraîne la présence du pic à $m/z = 105,06$ Da/q dans le spectre du blanc.

L'acide benzoïque, de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, possède un cycle aromatique plus difficile à rompre, mais le pic pouvant correspondre au fragment (C_6H_5^+ , $m/z = 77,04$ Da/q) associé à un cycle de type benzène (C_6H_6 , $M = 78,11$ g/mol) n'est pas observé. Le groupement COOH est quant à lui fortement électronégatif donc potentiellement plutôt observable dans le spectre négatif.

Pour conclure, le spectre positif de l'acide benzoïque présente des signatures communes au spectre de masse du blanc. L'ion pseudo-moléculaire n'est pas observé. Seul l'ion à $m/z = 105,03$ Da/q peut être la marque de la présence du composé. Néanmoins, un pic à la même masse dans le spectre du blanc est également observé. De ce fait, dans le mode positif de l'instrument, cette molécule ne présente pas de signature particulière.

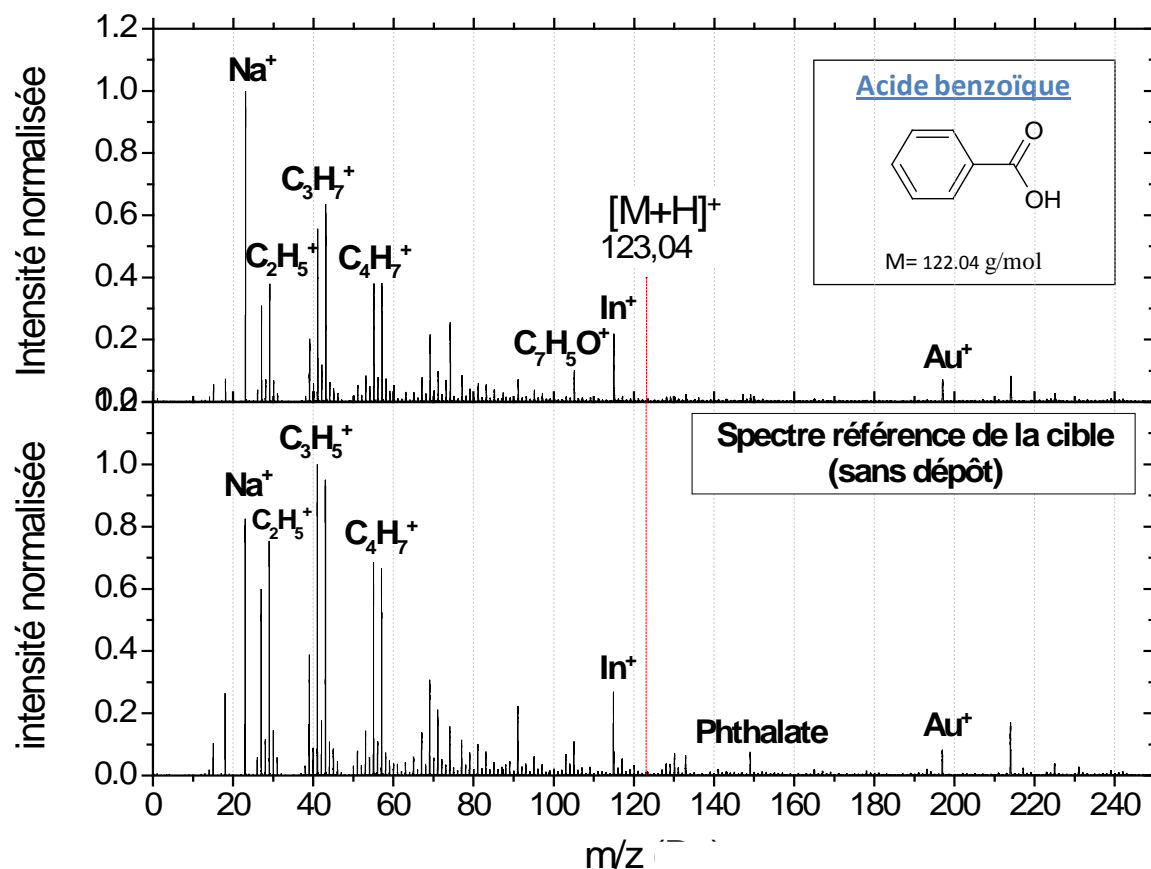


Figure 47 : Spectre de masse positif de l'acide benzoïque et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 22,99$ pour l'échantillon et $m/z = 41,03$ pour la référence. Leurs intensités avant normalisation étaient respectivement de 14134 coups et 3589 coups. Leurs durées d'acquisition sont respectivement de 10 et 8 minutes.

- l'acide glycolique

La Figure 48 présente le spectre de masse positif de l'acide glycolique ainsi que le spectre de blanc associé.

Le pic prépondérant du spectre de blanc se situe à $m/z = 29.03$ Da/q. Il correspond à l'ion $C_2H_5^+$. Les autres pics majeurs de ce spectre sont associés à des ions du type C_xH_y , comme $C_2H_3^+$ ($m/z = 27,02$ Da/q), $C_2H_5^+$ ($m/z = 29,03$ Da/q) ou encore $C_3H_5^+$ ($m/z = 41,03$ Da/q), $C_3H_7^+$ ($m/z = 43,05$ Da/q). La présence de signatures, dont l'intensité est importante, est également observée à $m/z = 88,01$; $91,05$ et $100,07$ Da/q. Néanmoins la nature de ces ions reste inconnue. La présence de Na^+ , Ca^{2+} est aussi détectée à $m/z = 22,99$ et $m/z = 39,96$ Da/q.

Pour le spectre positif de l'acide glycolique, le pic prépondérant est celui associé au sodium (Na^+ , $m/z = 22,99$ Da/q). Puis on retrouve une série de pics associés aux ions de type C_xH_y , comme $C_2H_3^+$ ($m/z = 27,02$ Da/q), $C_2H_5^+$ ($m/z = 29,03$ Da/q), $C_3H_5^+$ ($m/z = 41,03$ Da/q) ou encore $C_3H_7^+$ ($m/z = 43,05$ Da/q). Les pics à $m/z = 88,01$; $91,05$ et $100,07$ Da/q sont également retrouvés dans le spectre de masse de l'échantillon. La nature de ces ions reste encore inconnue.

L'ion pseudo-moléculaire devrait se trouver à $m/z = 77,02$ Da/q. Une signature à $m/z = 77,03$ Da/q est observée mais elle l'est également pour le spectre de référence et leur intensité relative vis-à-vis des pics voisins est la même pour les deux spectres. Aucun enrichissement n'est observé dans le spectre de masse de l'échantillon.

Un pic à $m/z = 74,09$ Da/q est également observé. Il pourrait provenir de la perte de deux atomes d'hydrogène de la molécule d'acide glycolique ($[M-2H]^+ = 74,00$ Da/q). Cependant, compte tenu de la résolution en masse ($\Delta m = 0.04$ à $m/z = 74,09$ Da/q), cette possibilité peut être exclue.

Un ion à $m/z = 31.02$ Da/q est observé. Il correspond à l'ion H_3CO^+ ($m/z = 31.02$ Da/q) et potentiellement à la perte du fragment CH_2O_2 de l'ion pseudo-moléculaire.

Pour résumer, le spectre de masse positif de l'acide glycolique présente de nombreuses caractéristiques communes avec le spectre de blanc qui lui est associé (présence des ions de type C_xH_y et des pics à $m/z = 88,01$; $91,05$ et $100,07$ Da/q). La présence de l'ion pseudo-

moléculaire n'est pas observée. Seul le pic à $m/z = 31,02$ Da/q pourrait correspondre à la présence d'un ion relatif à l'échantillon.

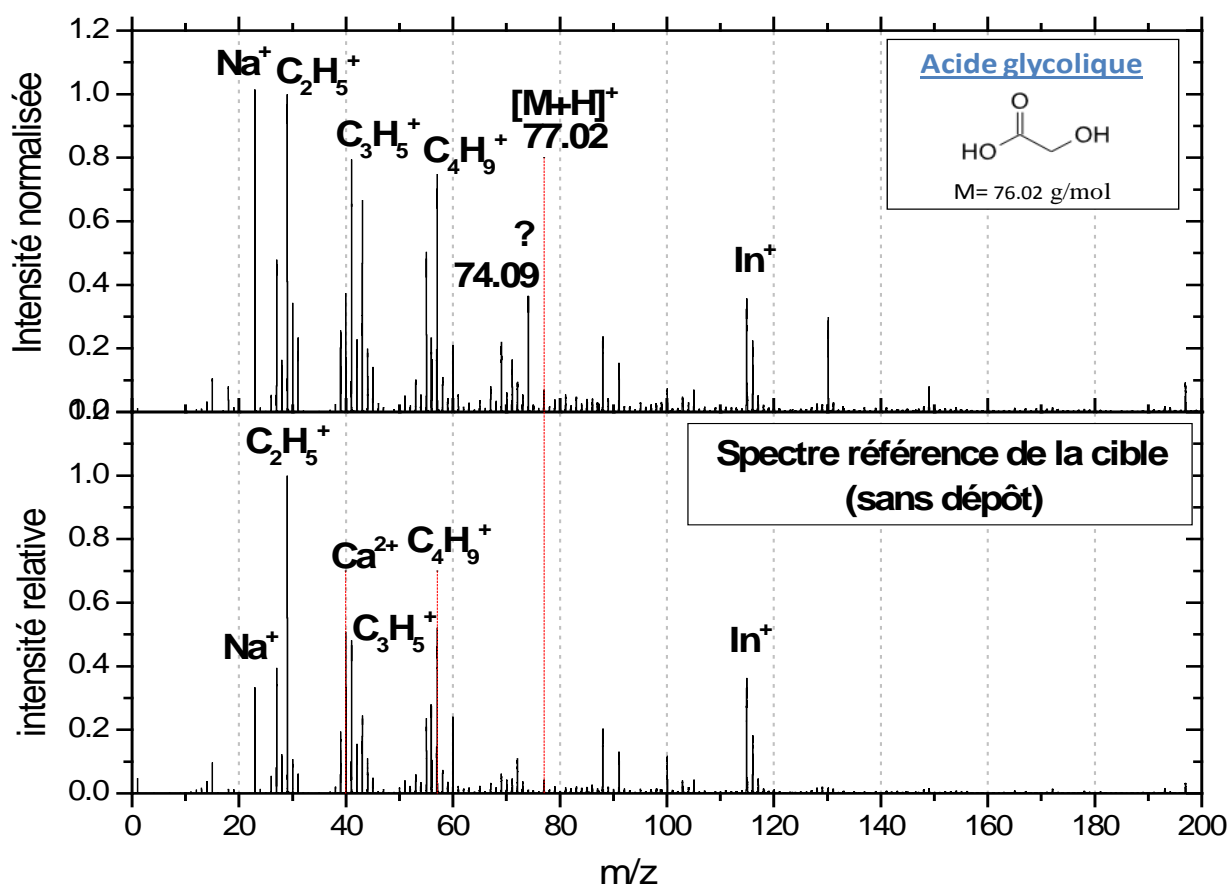


Figure 48 : Spectre de masse positif de l'acide glycolique et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 22,99$ pour l'échantillon et $m/z = 29,03$ pour la référence. Leurs intensités avant normalisation étaient respectivement de 27617 coups et 9069 coups. Leurs durées d'acquisition sont respectivement de 17 et 10 minutes.

- Conclusion sur les spectres positifs des acides carboxyliques analysés

Le spectre de masse positif de l'acide stéarique offre une large gamme de signatures caractéristiques, alors que pour les acides benzoïque et glycolique ce n'est absolument pas le cas. En effet, les spectres de masse d'ions positifs de ses deux molécules ne sont dotés que de très peu de pics spécifiques à ces deux composés. La présence de l'ion pseudo-moléculaire n'est observée dans aucun de ces deux spectres. De telles molécules (acides glycolique et benzoïque) seront donc très difficiles à détecter dans les grains cométaires avec COSIMA dans le mode positif de l'instrument.

Spectre dans le mode négatif

Dans ce paragraphe, les spectres négatifs de l'acide stéarique, benzoïque et glycolique seront présentés successivement.

- L'acide stéarique

La Figure 49 présente les spectres de masse négatifs de l'acide stéarique et de son spectre de blanc.

Le pic prédominant du spectre de masse de l'échantillon et de celui du blanc est associé au pic à $m/z = 1,008$ Da/q, soit le pic d'hydrogène ($M=1,008$).

Les signatures majoritaires du spectre du blanc sont ensuite par ordre d'intensité décroissante, les ions O^- ($m/z = 15,99$ Da/q), CH^- ($m/z = 13,01$ Da/q), OH^- ($m/z = 17,00$ Da/q), C^- ($m/z = 12,00$ Da/q), C_2H^- ($m/z = 25,01$ Da/q) et CN^- ($m/z = 26,00$ Da/q). Les ions SO_3^- et HSO_4^- sont également détectées à $m/z = 79,96$ et $96,96$ Da/q.

Dans le spectre de masse de l'échantillon, les pics majoritaires (par ordre d'intensité décroissante) sont associés aux ions suivants : CH^- ($m/z = 13,01$ Da/q), O^- ($m/z = 15,99$ Da/q), OH^- ($m/z = 17,00$ Da/q), C^- ($m/z = 12,00$ Da/q). Les ions SO_3^- et HSO_4^- sont également détectées à $m/z = 79,96$ et $96,96$ Da/q. L'intensité relative importante du pic associé à l'ion CH^- , par rapport au blanc (et notamment aux pics associés aux ions O^- , OH^- et C^-), peut être expliquée par le fait que l'acide stéarique est constitué d'une longue chaîne aliphatique qui se fragmente sous l'effet du bombardement d'ions primaires, entraînant la formation des ions CH^- .

D'autres signatures plus spécifiques de l'échantillon sont également détectées. Un pic à $m/z = 45,00$ Da/q est observé, il est associé à l'ion $COOH^-$ ($M= 45,00$). Il correspond à la perte de la fonction carboxyle de l'acide stéarique. On retrouve également un pic à $m/z = 58,00$ Da/q et $m/z=59,01$ Da/q correspondant respectivement à $C_2H_2O_2^-$ ($M= 58,01$) et $C_2H_3O_2^-$ ($M= 59,01$). Ces ions seraient issus de la fragmentation de la chaîne aliphatique de l'acide stéarique.

La présence de l'ion pseudo-moléculaire $[M-H]^-$ (à $m/z = 283,26$ Da/q) n'est pas discernable du bruit de fond du spectre.

Le spectre de masse de l'échantillon présente des signatures liées à la présence de l'acide stéarique. Néanmoins ce composé produit beaucoup moins de signal dans le mode négatif que dans le mode positif.

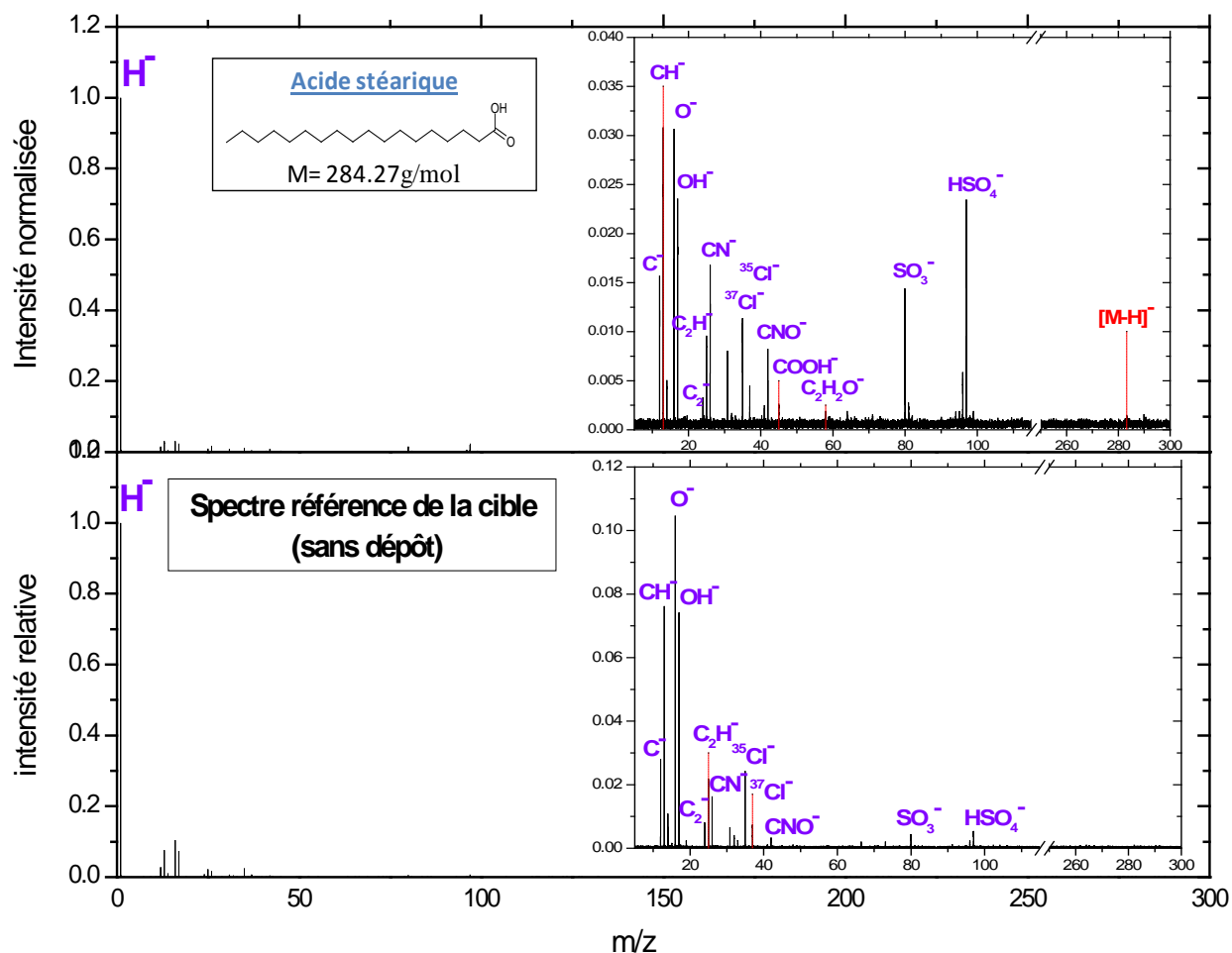


Figure 49 : Spectre négatif de l'acide stéarique et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées à l'intensité du pic prédominant, soit à $m/z=1.008$ pour le spectre d'acide stéarique et pour celui de la cible sans échantillon. Leurs intensités avant normalisation étaient respectivement de 10102 coups et 15125 coups. Leurs durées d'acquisition sont respectivement de 35 et 10 minutes.

- L'acide benzoïque

La Figure 50 présente le spectre négatif de l'acide benzoïque et celui du spectre de blanc

Leur pics prédominants sont respectivement situés à $m/z = 15,99$ et $1,008$ Da/q donc associés aux ions O^- et H^- . Le fait que l'anion O^- soit présent majoritairement dans le spectre de masse négatif de l'échantillon nous indique que l'échantillon doit surement contenir au moins un atome d'oxygène, mais ne peut en aucun cas signifier de manière formelle que l'échantillon en contient. En effet, l'ion O^- est présent dans tous les spectres de masse négatifs réalisés. Donc si une cible est fortement contaminée en O^- , le spectre de la molécule ayant été déposé sur cette cible sera très probablement doté d'une contribution de la cible pour ce pic. Tout dépend de la nature du dépôt (film recouvrant la surface ou grain isolé) et donc du niveau de contribution de la contamination au spectre.

Comme dans la majorité des spectres négatifs mesurés, des pics à $m/z = 34,97$; $36,96$; $79,96$ et $96,96$ Da/q associés aux ions $^{35}Cl^-$, $^{37}Cl^-$, SO_3^- et HSO_4^- sont détectés dans le spectre du blanc et dans celui de l'échantillon. Les ions CN^- et CNO^- à $m/z = 26,00$; $42,00$ Da/q sont également présents dans les deux spectres.

Pour certains pics du spectre, il est difficile de déterminer l'origine de ceux-ci. En effet, ils sont présents dans le spectre de référence et de l'échantillon et peuvent être associés soit à de la contamination, soit à la fragmentation du composé analysé. Il s'agit des pics à $m/z = 12,00$; $13,01$; $17,00$; $24,00$ et $25,01$ Da/q correspondant respectivement aux ions C^- , CH^- , OH^- , C_2H^- , C_2H^- .

La signature de l'ion pseudo-moléculaire est détectée marginalement à $m/z = 121,03$ Da/q. Des signatures issues de la fragmentation de cet ion sont également observés : des pics à $m/z = 77,03$, $66,01$, $65,01$ Da/q sont détectés. Ces signatures pourraient être associées aux ions $[(M+H) - CO_2]^-$, $[(M+H) - C_3H_3O]^-$ et $[(M+H) - C_3H_4O]^-$ respectivement.

Contrairement au spectre positif, le spectre négatif de l'acide benzoïque présente des signatures caractéristiques de l'échantillon, mais celles-ci sont de faibles intensités comparées à celles de la contamination.

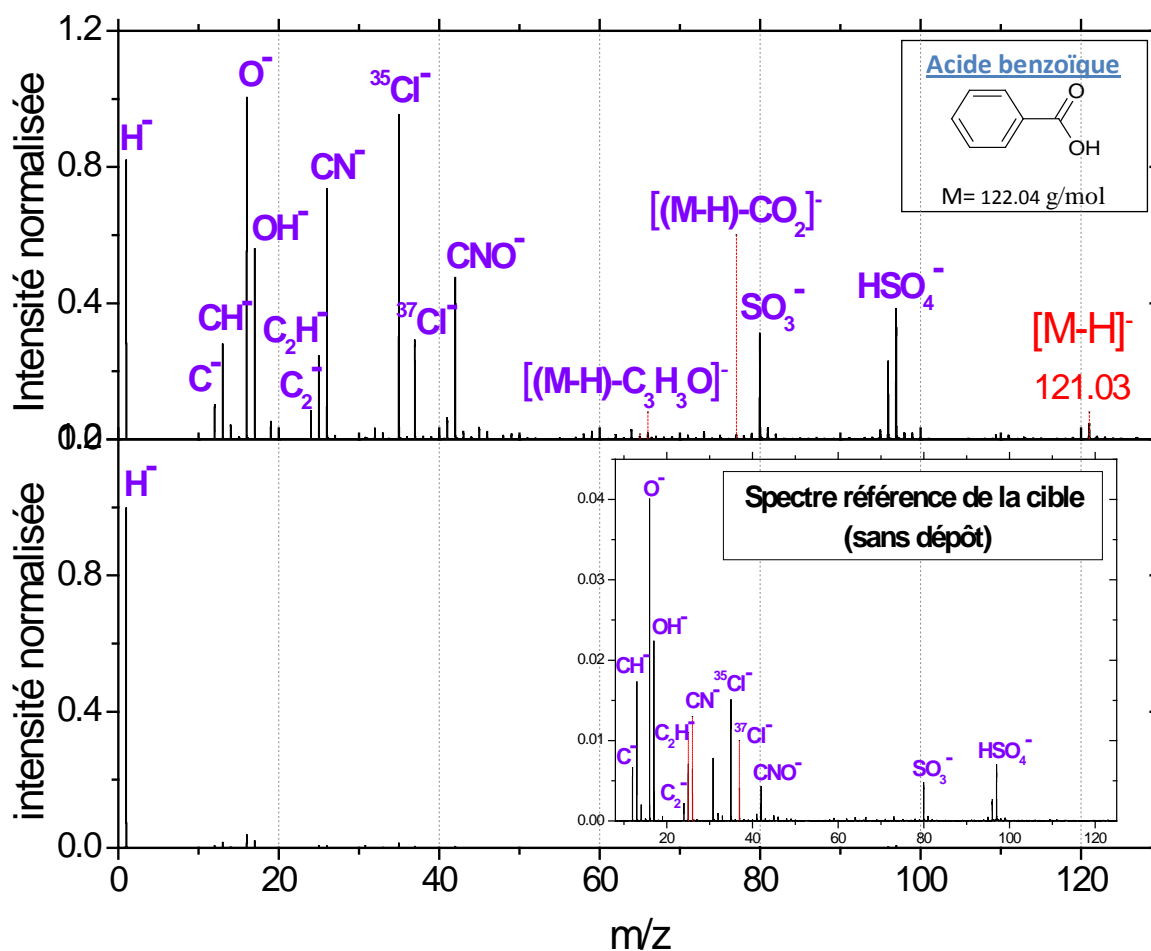


Figure 50 : Spectre négatif de l'acide benzoïque et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées à l'intensité du pic prédominant, soit à $m/z=15.99$ pour le spectre de l'acide benzoïque et à $m/z=1.008$ pour la cible sans échantillon. Leurs intensités avant normalisation étaient respectivement de 21830 coups et 60460 coups. Leurs durées d'acquisition sont respectivement de 33 et 7 minutes.

- Acide glycolique

La Figure 51 présente le spectre négatif de l'acide glycolique et du spectre de référence associé.

Comme pour le spectre de référence, les signatures majoritaires du spectre de l'échantillon sont situées à $m/z = 1,008$ Da/q, $m/z = 34,97$ et $15,99$ Da/q. Ces signatures sont associées respectivement aux ions H^- , $^{35}Cl^-$ et O^- . Les pics à $m/z = 79,96$ et $96,96$ Da/q sont également détectés dans les deux spectres. Ils sont associés aux ions SO_3^- et HSO_4^- . Les ions CN^- et CNO^- à $m/z = 26,00$; $42,00$ Da/q sont aussi présent dans les deux spectres.

Comme pour tous les spectres de masse négatifs mesurés, des pics observés à la fois dans le spectre de référence et dans celui de l'échantillon et dont l'origine pourrait être de la contamination de la cible ou la fragmentation de l'échantillon, sont détectés. Il s'agit également des pics à $m/z = 12,00$; $13,01$; $15,99$; $17,00$; $24,00$ et $25,01$ Da/q associés respectivement aux ions C^- , CH^- , O^- , OH^- , C_2H^- , C_2H^-

Les signatures de l'échantillon qui se démarquent réellement de la contamination sont tout de même observées dans le spectre de masse de l'échantillon. Le pic de l'ion pseudo-moléculaire à $m/z = 75,01$ Da/q correspondant à l'ion $C_2H_3O_3^-$ ($M = 75,01$ Da) est notamment détecté.

La fragmentation de cet ion pseudo moléculaire conduit aussi à la présence d'autres ions caractéristiques de l'échantillon analysé. Il s'agit des pics à $m/z = 72,99$, $44,99$, $29,00$ Da/q associés respectivement aux ions suivant $C_2HO_3^-$ ($[(M+H)-H_2]^-$, $M = 72,99$), CHO_2^- ($[(M+H)-H_2CO]^-$, $M = 44,99$) et CHO^- ($[(M+H)-CH_2O_2]^-$, $M = 29,00$).

Le spectre de masse négatif de l'acide glycolique présente des signatures caractéristiques de celui-ci contrairement au spectre positif. L'identification de ce composé se fera donc grâce à son spectre négatif.

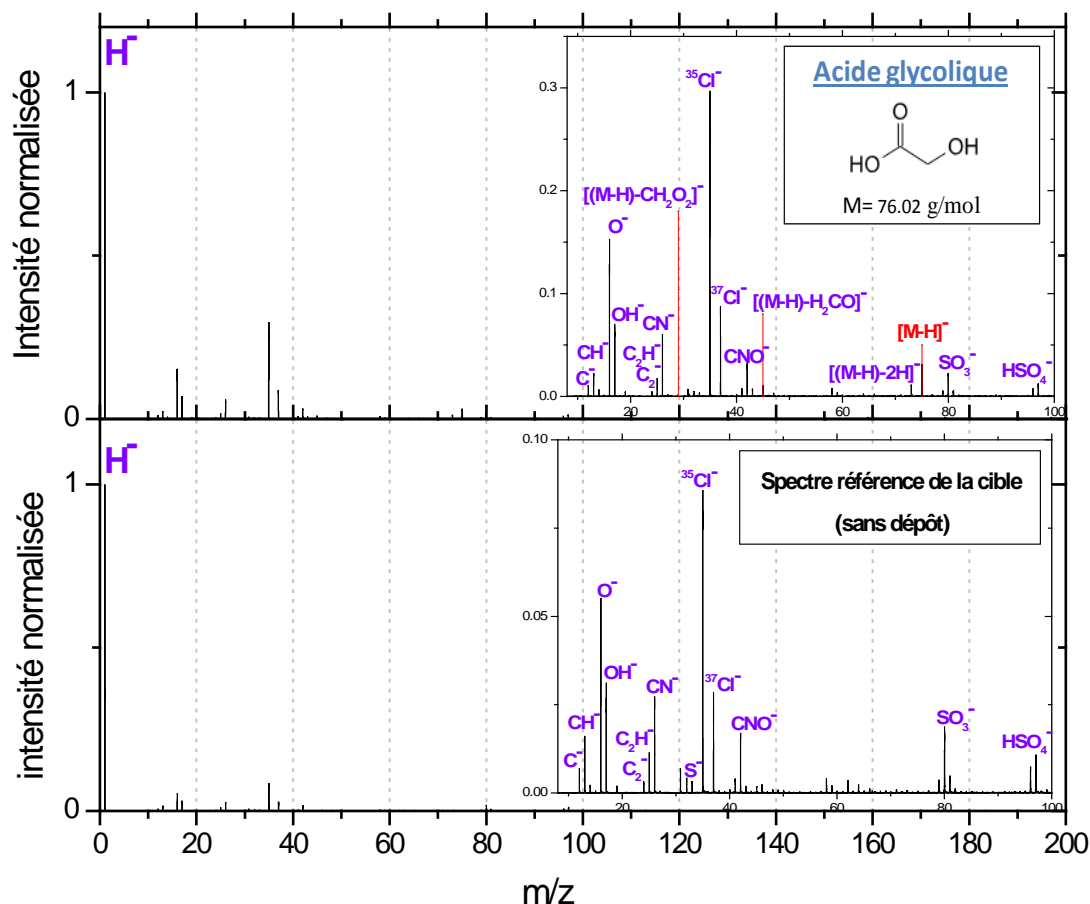


Figure 51 : Spectre de masse négatif de l'acide glycolique et de la cible juste avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 1,008$ pour l'échantillon et pour la référence. Leurs intensités avant normalisation étaient respectivement de 72034 coups et 29437 coups. Leurs durées d'acquisition sont respectivement de 32 et 10 minutes.

- Conclusion des spectres d'ions négatifs des trois acides carboxyliques

Dans le mode négatif de l'instrument, le spectre de masse de l'acide stéarique présente des signatures relatives à la présence de l'échantillon. Néanmoins, le pic de l'ion quasi-moléculaire est à peine discernable du bruit de fond et les autres ions relatifs à l'échantillon ne sont pas forcément typiques de celui-ci. En effet, d'autres composés et même la contamination peuvent également présenter ce type de signature.

Au contraire pour les acides benzoïque et glycolique, leurs spectres de masse présentent des signatures caractéristiques des deux composés analysés mais à un niveau d'intensité très faible. La présence de l'ion pseudo-moléculaire a été détectée dans les deux cas, ainsi que

d'autres fragments qui ont très probablement l'échantillon pour origine, mais qui sont pour certains également communs avec ceux déjà présents dans le blanc.

La détection de ses composés dans les grains cométaires qu'analysera COSIMA s'avère donc assez difficile dans le mode négatif de l'instrument.

4. 1.2.d Conclusion

D'après l'analyse de ces composés, les hétérocycles azotés présentent des signatures caractéristiques dont les intensités sont plus importantes dans le spectre positif que négatif. En effet, les ions pseudo-moléculaires sont pour de nombreux spectres les ions prépondérants, conduisant à une identification plus simple. La présence de dimères et d'adduits à la molécule étudiée ($[M+Au]^+$, $[2M+Au]^+$) est également un élément clé pour l'identification des composés analysés. La détection de ces composés avec COSIMA se fera donc plus facilement dans le mode positif de l'instrument.

A l'inverse, l'analyse des trois acides carboxyliques a révélé que deux de ces composés étaient plus facilement identifiables, c'est-à-dire présentaient des signatures plus caractéristiques de l'échantillon, dans le mode négatif que positif. Des analyses complémentaires sur d'autres acides carboxyliques seraient intéressantes afin de vérifier si cette tendance s'avère commune à la majorité des acides carboxyliques.

En conclusion, pour l'ensemble des molécules analysées (excepté les acides benzoïque et glycolique), les spectres d'ions positifs présentent des signatures de l'échantillon, plus intenses et bien distinctes de celles des spectres de « blanc ». Il s'avèrerait donc plus judicieux de mesurer préférentiellement des spectres dans le mode positif de l'instrument qui apporte plus d'informations sur les molécules analysées pour détecter ce type de molécules.

4.2 Représentativité des spectres mesurés au LPC2E

Afin d'utiliser tous ces spectres de composés purs, mesurés au LPC2E, en tant que spectres de référence utilisable par l'équipe de COSIMA, il est nécessaire de s'assurer de leur concordance avec les spectres pouvant être obtenus avec un réel prototype spatial de l'instrument COSIMA. Pour cela, je me suis déplacée au Max Planck Institut de Lindau (Allemagne) pour acquérir des spectres de masse avec la réplique sol de COSIMA, que j'ai comparés avec ceux obtenus avec l'instrument d'Orléans.

La méthode de dépôt, utilisée pour les spectres précédemment présentés, n'étant pas représentative de l'impact des grains sur les cibles métalliques, j'ai également comparé ces spectres de masses avec ceux, mesurés avec le même instrument (du LPC2E), dont le dépôt a été réalisé avec un canon à poussière propulsant les molécules à une vitesse moyenne de 50 m/s.

4.2.1 Représentativité du TOF SIMS du LPC2E

Cette expérience vise à déterminer s'il y a des différences entre les spectres de masse mesurés avec le modèle de laboratoire d'Orléans et le modèle sol (RM) de COSIMA à Lindau (instruments présentés dans le chapitre 3, paragraphes §3.1.1 et §3.2. Pour cela, deux cibles d'or, préalablement nettoyées, ont été préparées avec un dépôt d'adénine suivant la même procédure de dépôt (méthode dite « simple » présentée dans le chapitre 3 §3.2.2.a). Les spectres positif et négatif de ces échantillons ont été acquis avec les deux instruments.

Il est à noter que le nombre de coups total (i.e. la somme des intensités de tous les pics) de ces deux spectres est vraiment différent : un facteur 100 entre ces deux valeurs est observé. Ceci est dû à un mode de fonctionnement spécifique du RM au moment de l'acquisition des spectres : la durée d'acquisition des spectres était limitée à 10 minutes (Cette limitation ne sera pas valable pour les mesures de vol sur Rosetta). De plus, comme la détermination de la zone d'analyse¹⁴ la plus adéquate est moins aisée, le nombre de coup du spectre de masse acquis avec le RM s'en est retrouvé très limité.

¹⁴ L'instrument du LPC2E est constitué d'un système permettant des mouvements sur les axes Ox, Oy et Oz du porte-échantillon. Ainsi, l'échantillon peut être déplacé à tout moment et l'on peut mesurer des spectres dans la zone de l'échantillon émettant le plus d'ions secondaires. Pour l'instrument de Lindau et donc pour COSIMA également, les coordonnées de la zone d'analyse sont programmées avant le commencement de l'analyse et

4.2.1.a Comparaison des spectres positifs

La Figure 52 représente les spectres positifs de l'adénine effectués avec le TOF SIMS d'Orléans (A) et le RM à Lindau (B). Les spectres d'ions positifs de référence des cibles avant dépôt ont été mesurés dans les deux cas avec l'instrument du LPC2E. Le spectre d'un blanc typique a été présenté dans le paragraphe §4.1.2.a.

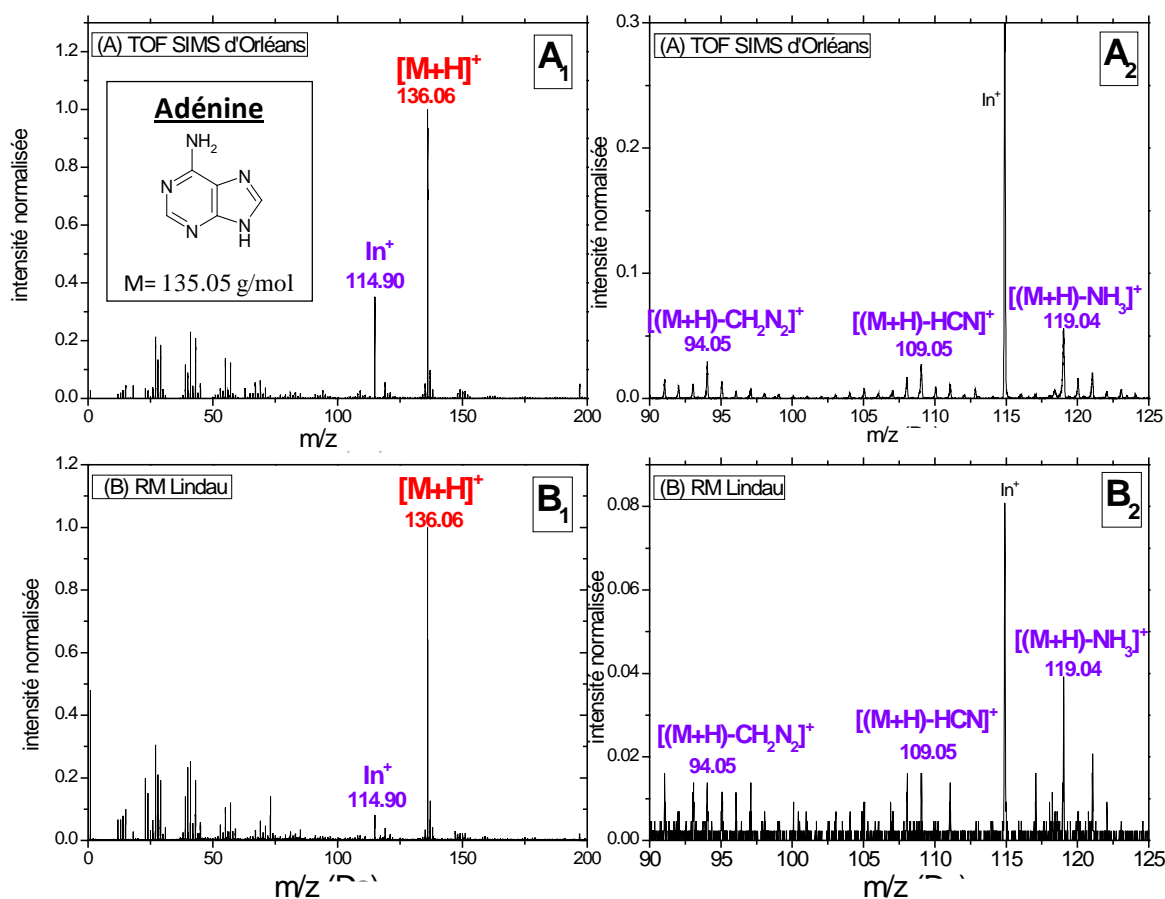


Figure 52 : Comparaison de spectres de masse d'adénine effectué avec le TOF SIMS d'Orléans (A) et le modèle sol de COSIMA à Lindau (B) entre 0 et 200 Da/q (A₁ et B₁) et entre 90 et 125 Da/q (A₂ et B₂). Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prépondérant, soit au pic de l'ion pseudo-moléculaire de l'adénine à m/z = 136,06. Avant normalisation des spectres leurs intensités respectives étaient de 32138 coups pour le spectre mesuré à Orléans et 433 coups pour le spectre mesuré avec le RM à Lindau. Leurs durées d'acquisition respectives sont 2h30 minutes et 10 minutes.

Ces deux spectres de masse présentent de nombreuses caractéristiques communes. En effet, dans les deux cas, les pics prédominants sont ceux de l'ion pseudo-moléculaire de l'adénine $[(C_5H_5N_5+H)^+]$, m/z = 136.06 Da/q (Figure 52 A₁ et B₁). Les pics issus de la

ne peuvent pas être modifiées avant la fin de celle-ci. Dans ce cas, il est donc moins aisé de trouver la zone d'analyse la plus adéquate (zone émettant le plus d'ions secondaires issus de l'échantillon) pour les mesures des spectres de masse.

fragmentation de cet ion sont les mêmes $[(M+H)-NH_3]^+$, $[(M+H)-HCN]^+$, $[(M+H)-CH_2N_2]^+$ (Figure 52 A₂ et B₂). Ceci n'est pas étonnant car le mode d'ionisation, la nature des ions primaires, ainsi que l'énergie qui leur est communiquée sont les mêmes.

Les différences observées sont essentiellement causées par trois phénomènes :

- (1) le faible nombre de coup du spectre de masse du RM
- (2) les contaminants présents en quantité plus importante dans l'enceinte du RM
- (3) les contaminants présents en différentes quantités sur les deux cibles sur lesquelles les dépôts ont été réalisés.

En effet, le cas (1) exprime une durée d'acquisition des spectres insuffisante ce qui implique que certains pics caractéristiques de l'échantillon restent dans le bruit de fond. C'est la raison pour laquelle le pic du dimère de l'adénine ou encore celui de son adduit avec l'or ne sont pas visibles dans les spectres de masses du RM. Dans le cas (2), l'intensité notable du pic à $m/z = 73.05$ Da/q pour les spectres de masses du RM (Figure 53) est expliquée par la présence plus importante de Polydiméthylsiloxane (PDMS) à l'intérieur de l'instrument. Le phénomène (3) est notable par les pics à $m/z = 22.99$, 23.98 et 39.96 Da/q, qui sont associés aux ions Na^+ , Mg^+ et Ca^{2+} . Ces alcalins sont des contaminants classiques. Ils proviennent des cibles sur lesquels les échantillons ont été déposés. L'intensité relative des pics associés à ces ions est différente dans les deux spectres de masse présentés (Figure 53), ce qui arrive presque à chaque fois que l'on analyse des cibles différentes. Le seul moyen de parer à cela est d'effectuer des dépôts fins et homogènes de molécules sur l'ensemble de la cible, pour que celle-ci ne contribue pas au spectre de masse.

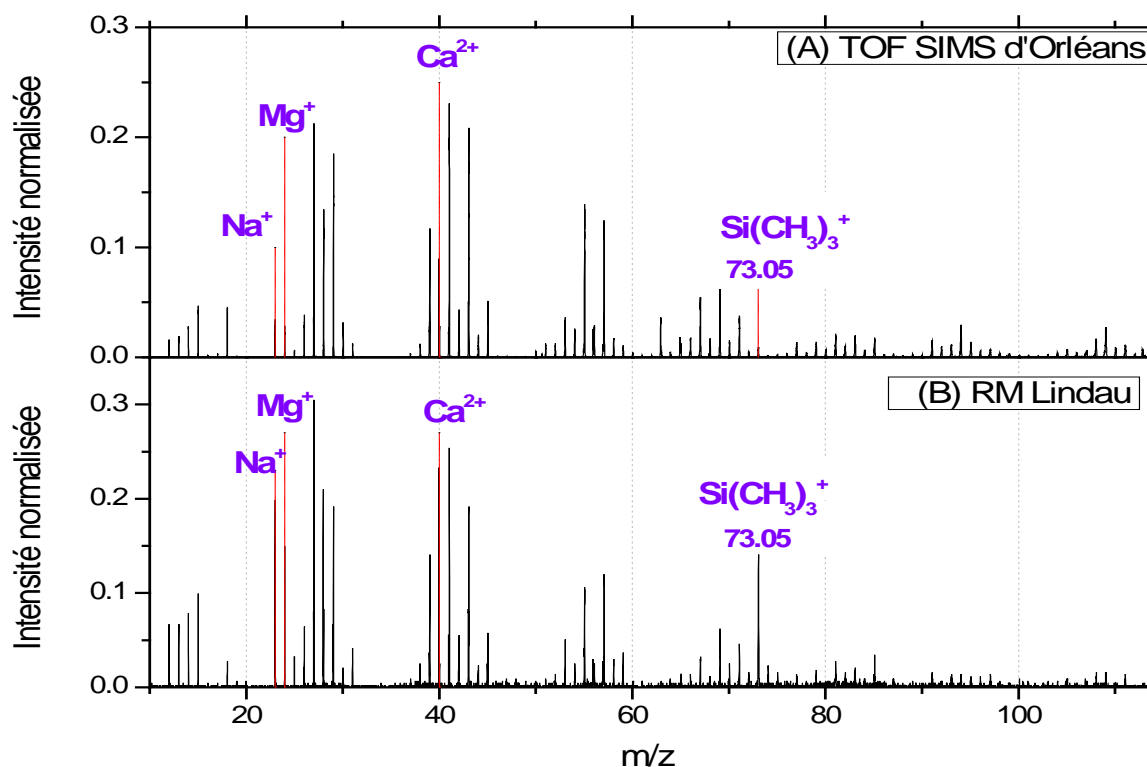


Figure 53 : Spectres de masse positifs de l'adénine avec le TOF SIMS d'Orléans (A) et le modèle sol de COSIMA à Lindau (B) entre 8 et 122 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic de l'ion quasi-moléculaire de l'adénine. Avant normalisation des spectres leurs intensités respectives étaient de 32138 coups pour le spectre mesuré à Orléans et 433 coups pour le spectre mesuré avec le RM à Lindau. Leurs durées d'acquisition respectives sont 2H30 minutes et 10 minutes.

4.2.1.b Comparaison des spectres négatifs

La Figure 54 représente les spectres négatifs de l'adénine effectués avec le TOF SIMS d'Orléans (A) et le RM à Lindau (B).

Comme pour le mode positif, les signatures de l'adénine sont similaires pour les deux spectres. En effet, la présence de pics à $m/z = 134,05$; $117,02$; $92,02$ et $90,00$ Da/q correspondant respectivement à l'ion pseudo-moléculaire $[M-H]^-$, et les ions issus de sa fragmentation $[(M-H)-NH_3]^-$, $[(M-H)-CH_2N_2]^-$ $[(M-H)-HCN-NH_3]^-$ sont détectées (Figure 54). Les seules différences observées sont liées aux intensités relatives de ces pics dans les spectres.

Ainsi pour le spectre issu du RM, les pics majoritaires (par ordre décroissant) sont associés à l'ion H^- , O^- et CH^- alors que pour celui issu du TOF SIMS d'Orléans, il s'agit des ions CN^- , H^- , O^- . La présence de l'ion O^- dans ces spectres de masse, alors que l'adénine ne contient aucun

atome d'oxygène, indique que le faisceau d'ions primaires n'est pas focalisé uniquement sur l'échantillon mais sûrement aussi sur la cible.

Dans le mode négatif, les signatures de l'adénine sont similaires avec les deux instruments utilisés. Les différences entre ces deux spectres sont liées à la zone de l'échantillon analysée et à l'état de propreté de la cible sur laquelle l'adénine a été déposée.

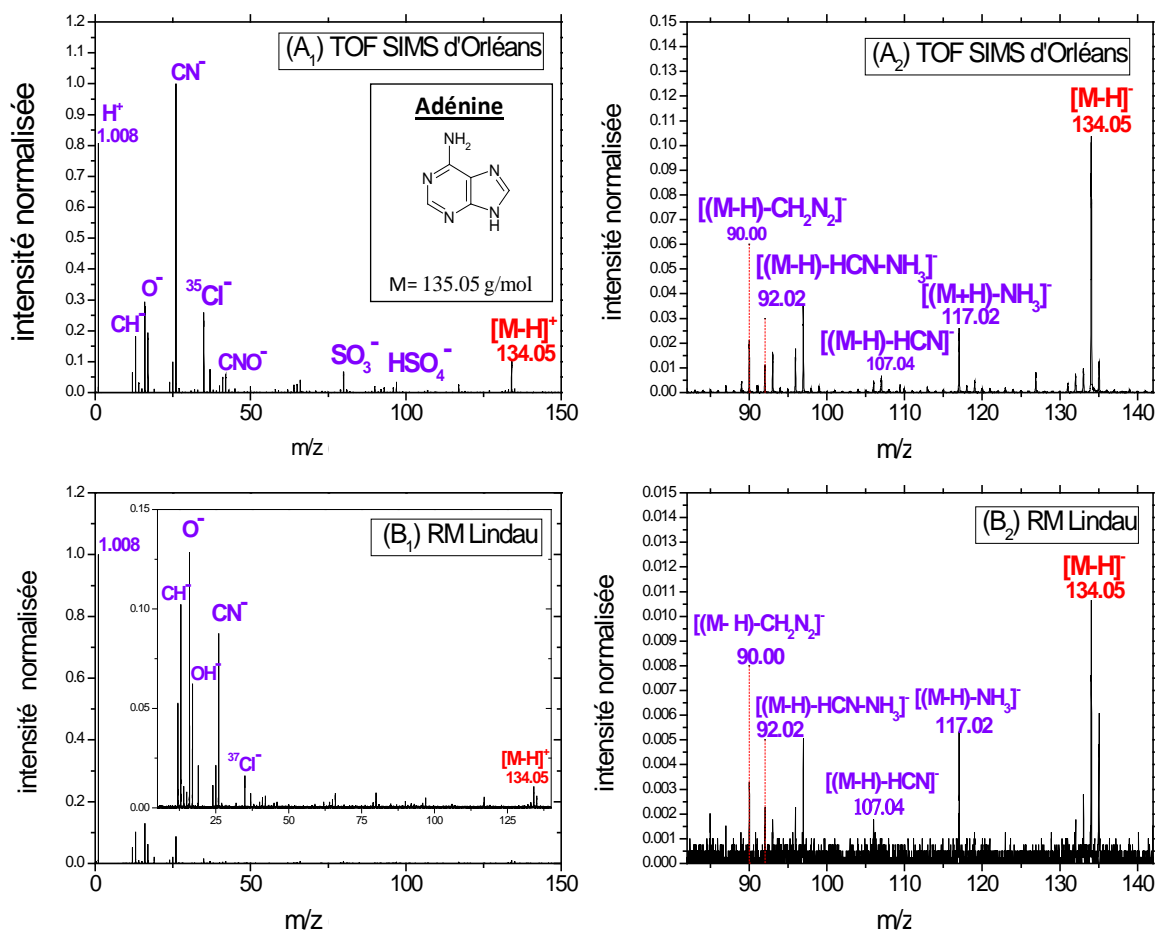


Figure 54 : Comparaison des spectres de masse d'ions négatifs d'adénine effectué avec le TOF SIMS d'Orléans (A) et le modèle sol de COSIMA à Lindau (B) entre 0 et 150 Da/q (A₁ et B₁) et entre 82 et 142 Da/q (A₂ et B₂). Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prépondérant, soit à m/z = 26.00 Da/q pour le spectre mesuré à Orléans et à m/z = 1.008 Da/q pour le spectre mesuré avec le RM à Lindau. Avant normalisation des spectres leurs intensités étaient de 98593 coups pour le spectre mesuré à Orléans et 3940 coups pour le spectre mesuré avec le RM à Lindau. Leurs durées d'acquisition respectives sont de 1h40 minutes et 10 minutes.

4.2.1.c Conclusion

Aucune différence notable n'est observée entre les spectres de masse mesurés avec le RM ou avec l'instrument d'Orléans. Les spectres positifs et négatifs sont similaires entre les deux

expériences, ce qui qualifie la possibilité d'utiliser les spectres de masses d'ions positifs et négatifs obtenus avec l'instrument utilisé à Orléans comme spectres de référence.

4.2.2 Représentativité de la méthode de dépôt des molécules organiques

Les grains cométaires que COSIMA analysera vont heurter les cibles métalliques à une vitesse d'environ 100 m/s. Afin de vérifier que ce mode de dépôt n'aura aucune incidence sur les spectres de masse, une série d'expériences a été réalisée avec le TOF SIMS d'Orléans. Elles visent à comparer pour un même composé, les spectres de masse obtenus lorsque des procédures de dépôts différentes sont employées (Figure 55).

La première méthode (désignée méthode simple) est celle qui a été suivie pour la réalisation des spectres de référence. La procédure est présentée au chapitre 3 (§3.3.2.a).

La deuxième technique (méthode : Canon) présentée au chapitre 3 (§3.3.2.b) consiste à propulser l'échantillon (toujours en fine poudre) sur la cible à une gamme de vitesse allant de 12 à 75 m/s avec une moyenne d'environ 50 m/s (± 22 m/s).

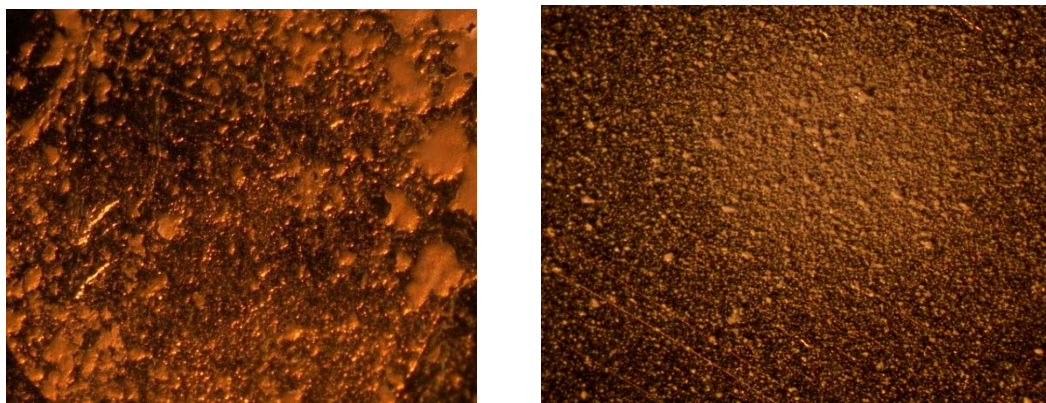


Figure 55 : Photographies des dépôts d'adénine à un agrandissement optique de 6,3. A droite avec la méthode 1 dite simple, à gauche avec la méthode 2 (le canon à poussières)

4.2.2.a Comparaison des spectres positifs

La Figure 56 présente les spectres positifs de l'adénine obtenus pour les deux méthodes de dépôt sur la cible en or.

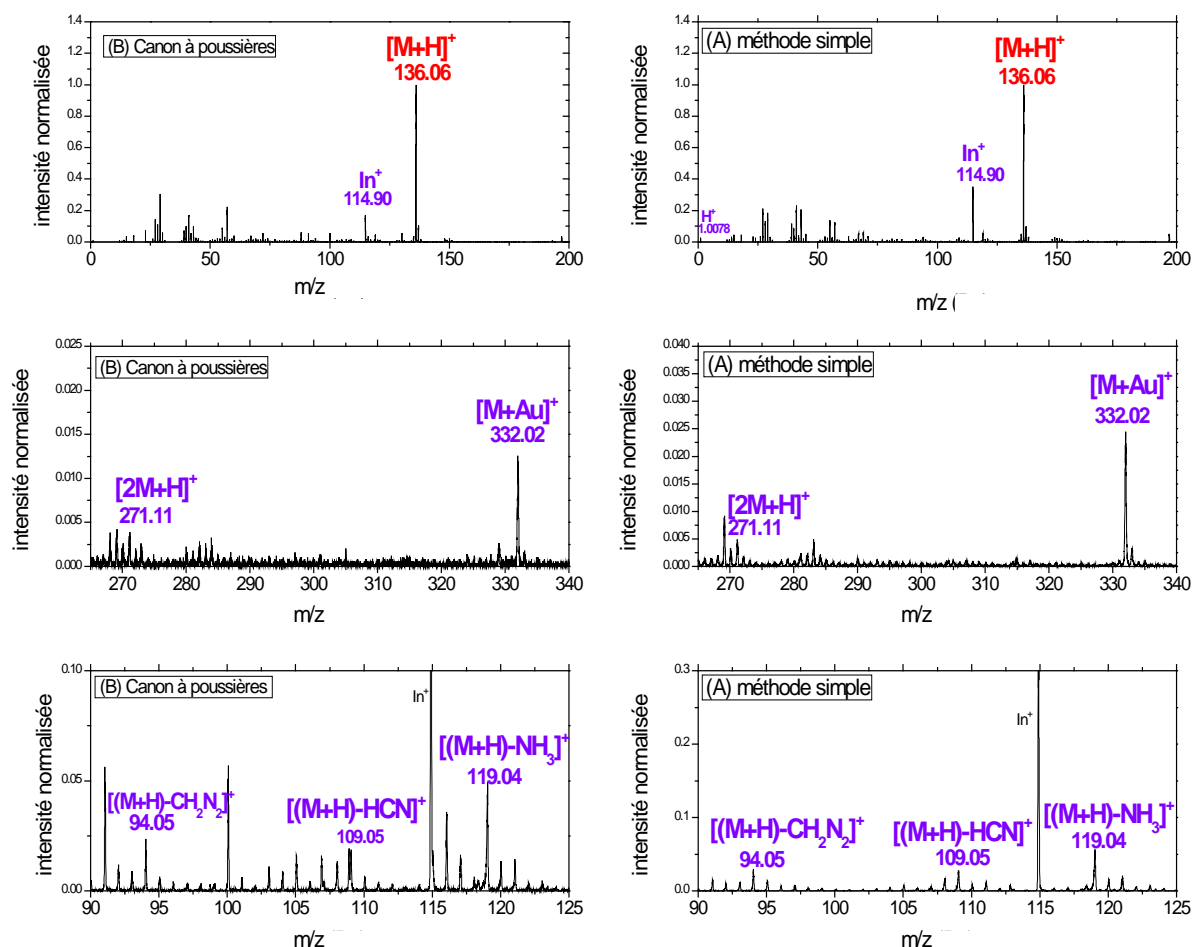


Figure 56 : Spectres de masse d'ions positifs de l'adénine dont le dépôt a été réalisé par deux méthodes différentes. Ces spectres ont tous les deux été mesurés avec l'instrument d'Orléans. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic prépondérant à $m/z = 136,06$ Da/q dans les deux cas. Avant normalisations leurs intensités respectives étaient de 32138 coups pour le spectre dont le dépôt a été réalisé avec la méthode simple et de 4936 coups pour le spectre dont le dépôt a été réalisé avec le canon à poussières. Leurs durées d'acquisition respectives étaient de 2h30 minutes et 30 minutes

Ces deux spectres présentent de nombreuses caractéristiques communes. Les signatures liées à l'adénine sont les mêmes : le pic majeur est toujours celui de l'ion pseudo-moléculaire, celui-ci se fragmente toujours de la même manière. On retrouve notamment les signatures liés aux ions $[(M+H)-NH_3]^+$, $[(M+H)-HCN]^+$, $[(M+H)-CH_2N_2]^+$ à $m/z = 119.04$, 109.05 et 94.05 Da/q respectivement, ainsi que les signatures de son dimère et de l'adduit avec l'or ($[2M+H]^+$ à $m/z = 271.11$ Da/q et $[M+Au]^+$ à $m/z = 332.02$ Da/q) dans les deux spectres avec les deux méthodes de dépôt différentes.

Les différences sont uniquement dues à la contribution des contaminations amenées par la cible comme par exemple le pic à $m/z = 29.04$ Da/q ($C_2H_5^+$) ou 57.07 Da/q ($C_4H_9^+$). Ces deux ions sont des contaminants classiques des cibles comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.1.2.a

4.2.2.b Comparaison des spectres négatifs

La Figure 57 présente les spectres négatifs de l'adénine obtenus pour les deux méthodes dépôt sur la cible en or.

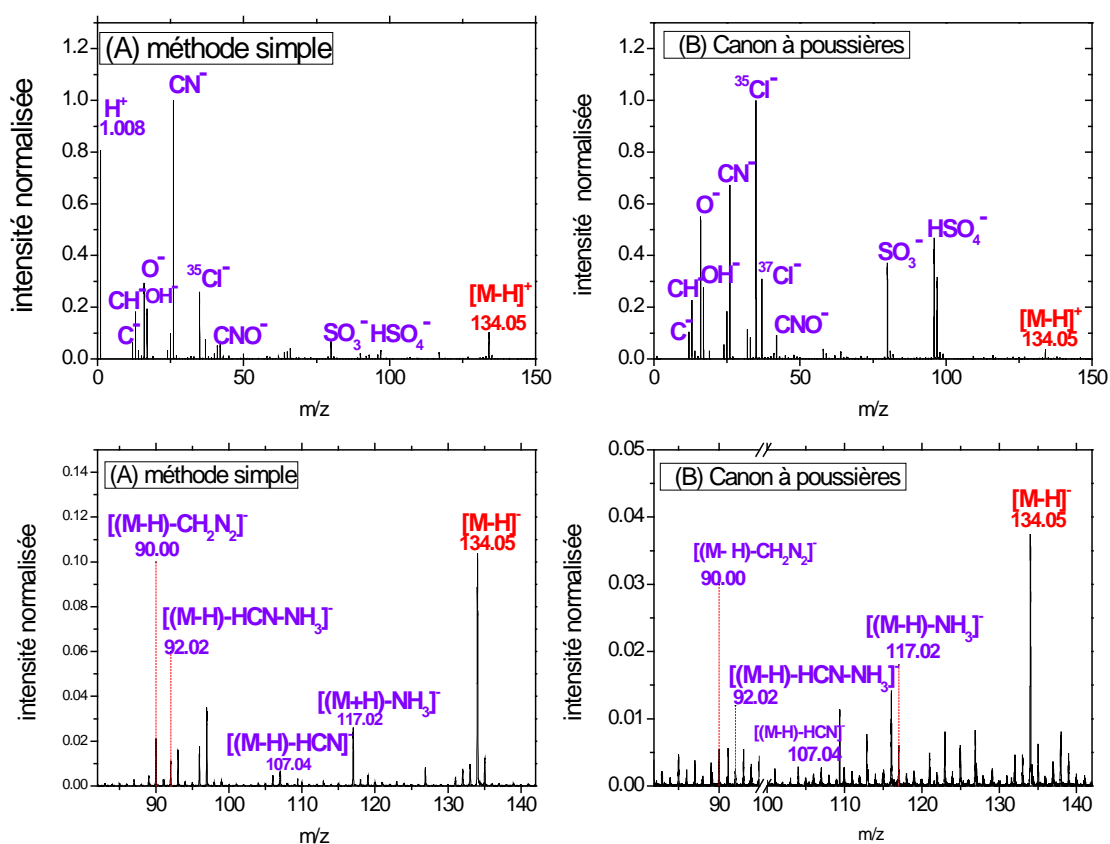


Figure 57 : Spectres de masse positifs de l'adénine dont le dépôt a été réalisé par deux méthodes différentes. Ces spectres ont tous les deux été mesurés avec l'instrument d'Orléans. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic prépondérant, soit à $m/z = 26,00$ pour les spectres (A) et $m/z = 34,96$ pour les spectres (B). Avant normalisations leurs intensités respectives étaient de 98593 coups pour le spectre dont le dépôt a été réalisé avec la méthode simple et de 4936 coups pour le spectre dont le dépôt a été réalisé avec le canon à poussières. Leurs durées d'acquisition respectives étaient de 1H40 minutes et 30 minutes

Le pic de l'ion cyanure (CN^-) est la signature prépondérante dans spectre d'adénine pour le spectre de masse dont le dépôt a été réalisé avec la « méthode simple ». Il s'agit du pic associé au chlore pour le spectre dont le dépôt a été réalisé avec le canon à poussière. Pour ce dernier, l'ion CN^- est la deuxième signature la plus intense.

L'ion pseudo-moléculaire $[(M-H)^-]$, $m/z = 134.05$ Da/q) est observé dans les spectres de masse réalisés avec les deux méthodes de dépôt. Des pics associés à la fragmentation de celui-ci sont également observés dans ces deux spectres comme $[(M-H)-NH_3]^-$ à $m/z = 117.02$ Da/q, $[(M-H)-CH_2N_2]^-$ à $m/z = 92.02$ Da/q, ou encore $[(M-H)-NH_3-HCN]^-$ à $m/z = 90.00$ Da/q. Néanmoins, on peut noter que ces pics liés aux fragments ont des intensités relatives différentes entre ces deux spectres de masse. Ceci pourrait être engendré par la méthode de dépôt.

Les différences observées sont également dues aux contributions différentes apportées par les contaminants de la cible. Par exemple, la présence du pic associé à l'ion Cl^- ou encore à SO_3^- et HSO_4^- sont présents dans le spectre de masse de l'adénine dont le dépôt a été réalisé avec le canon à poussières. (cf contaminants classiques mesurés dans les spectres négatifs des cibles analysées §4.1.2.a).

4.2.2.c Conclusion

Les signatures de l'adénine sont les mêmes quelle que soit la méthode de dépôt. On peut toutefois noter des différences d'intensités relatives entre les pics fragments pour les spectres de masse d'ions négatifs. Seule la variabilité de la contamination sur les cibles entraîne des différences entre les deux spectres de masse.

Les spectres de masse mesurés à Orléans avec des dépôts préparés selon la méthode dite simple sont donc représentatifs des spectres de masse qui seront obtenus par COSIMA.

4.3 Exploitation de la base de données

Comme le laissent présager les spectres de masses mesurés durant les missions Vega et Giotto dans l'environnement de la comète de Halley en 1986 (Kissel et al., 1986b; Sagdeev et al., 1986; Fomenkova et al., 1994), les spectres de masses de l'expérience COSIMA seront sûrement constitués d'une multitude de signatures relatives aux composés organiques et aux minéraux présents dans les grains cométaires. Dès l'obtention des premiers spectres, l'objectif principal sera d'identifier toutes les substances (organiques et minérales) présentes dans les grains. Plusieurs problèmes peuvent se poser durant le travail d'interprétation :

- Une formule brute peut être reliée à plusieurs composés.

- Il sera de plus sans doute difficile d'identifier les pics pseudo-moléculaires des molécules organiques présentes dans les grains parmi la multitude de signatures présentes dans le spectre de masse.

En exploitant les spectres de masses de la base de données, j'ai tenté d'avancer des solutions afin de faciliter l'interprétation de ceux-ci et d'obtenir un maximum d'informations sur les composés analysés.

Dans un premier volet, je comparerai les spectres de masse de deux isomères et observerai si COSIMA est capable de distinguer des molécules ayant les mêmes formules brutes.

Dans un deuxième volet, je chercherai des indicateurs permettant de caractériser la présence de famille chimique particulière¹⁵. En effet, avant même de rechercher la présence de composés singuliers dans les spectres de masses que COSIMA mesurera, il serait intéressant de déterminer à quelle famille chimique ils appartiennent à l'aide de simples marqueurs. Ceci nous aiderait justement dans l'interprétation des spectres de masse et dans la recherche de molécules. Le premier niveau d'expertise serait de déterminer si ce sont plutôt des hydrocarbures, des composés oxygénés, azotés ou encore soufrés. Le second niveau serait de trouver des indicateurs liés à des fonctions chimiques particulières, puis à des structures aliphatiques, aromatiques... Dans ce second volet, je présenterai donc les premiers résultats obtenus pour tenter de trouver des indicateurs distinguant des composés constitués d'atomes particuliers (C_xH_y , $C_xH_yO_zN_t$, $C_xH_yN_t$)

¹⁵ Par famille chimique, j'entends dans ce contexte, les molécules constituées d'atomes particuliers. Par exemple des molécules constituées uniquement d'atomes de carbone, d'hydrogène ou alors seulement de carbone, d'hydrogène et d'azote etc...

4.3.1 Identification de molécules présentes dans l'échantillon à partir de signatures spécifiques : problème d'interférences en masse : Le cas des isomères

Les isomères sont des molécules ayant les mêmes formules brutes mais dont les formules développées sont différentes. Deux isomères ont ainsi exactement la même masse, mais peuvent avoir des propriétés chimiques bien différentes. Classiquement, on peut les séparer en plusieurs familles. Les deux principales sont :

- les isomères de constitution, qui sont des molécules constituées des mêmes atomes mais dont l'agencement est différent. Deux isomères de constitution peuvent avoir notamment des fonctions chimiques différentes ou alors des groupements d'atomes situés à des positions différentes sur une chaîne.
- les isomères de configuration (ou stéréoisomère). Ce sont des molécules ayant des formules semi-développées identiques mais dont la configuration spatiale de certains atomes ou groupements d'atomes peut être différente¹⁶.

La distinction des signatures de ce type de composés revêt un intérêt particulier dans le cadre de COSIMA. En effet, lors de l'interprétation de ces spectres de masse, ce sont des formules brutes qui seront déterminées. De ce fait, pour une identification univoque de la substance particulière associée à un pic, il est nécessaire de distinguer les isomères correspondant à une même formule brute. Le seul moyen, de discerner quel est le composé réellement présent, est d'étudier les signatures liées à la fragmentation de celui-ci. En pratique, des composés ayant la même formule brute mais des agencements d'atomes différentes (isomérisation de constitution), devraient se fragmenter différemment. Ceci est classiquement observé pour l'ionisation par impact électronique.

Dans cette section, je vérifierai que c'est bien aussi le cas pour notre instrument. Pour cela, j'ai analysé plusieurs isomères, dont par exemple la cytosine et l'isocytosine. Leurs formules semi-développées sont présentées dans le Tableau 16. La section suivante présentera la comparaison des spectres positifs et négatifs de ces deux molécules.

¹⁶ La spectrométrie de masse n'est pas la technique la plus adaptée pour les différencier les isomères de configuration. En effet, ayant la même formule semi-développée, ces molécules vont se fragmenter de la même manière. Ces isomères ne seront donc pas étudiés

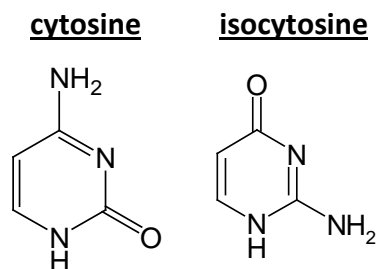


Tableau 16 : Formules développées de la cytosine, de l'isocytosine

4.3.1.a Comparaison des spectres de masse positifs de la cytosine et de l'isocytosine

La cytosine et l'isocytosine sont deux isomères dont les groupements $-NH_2$ et $=O$ sont positionnés sur des carbones différents sur le cycle de pyrimidine. La Figure 58 représente les spectres positifs de l'isocytosine et de la cytosine entre 0 et 450 Da/q.

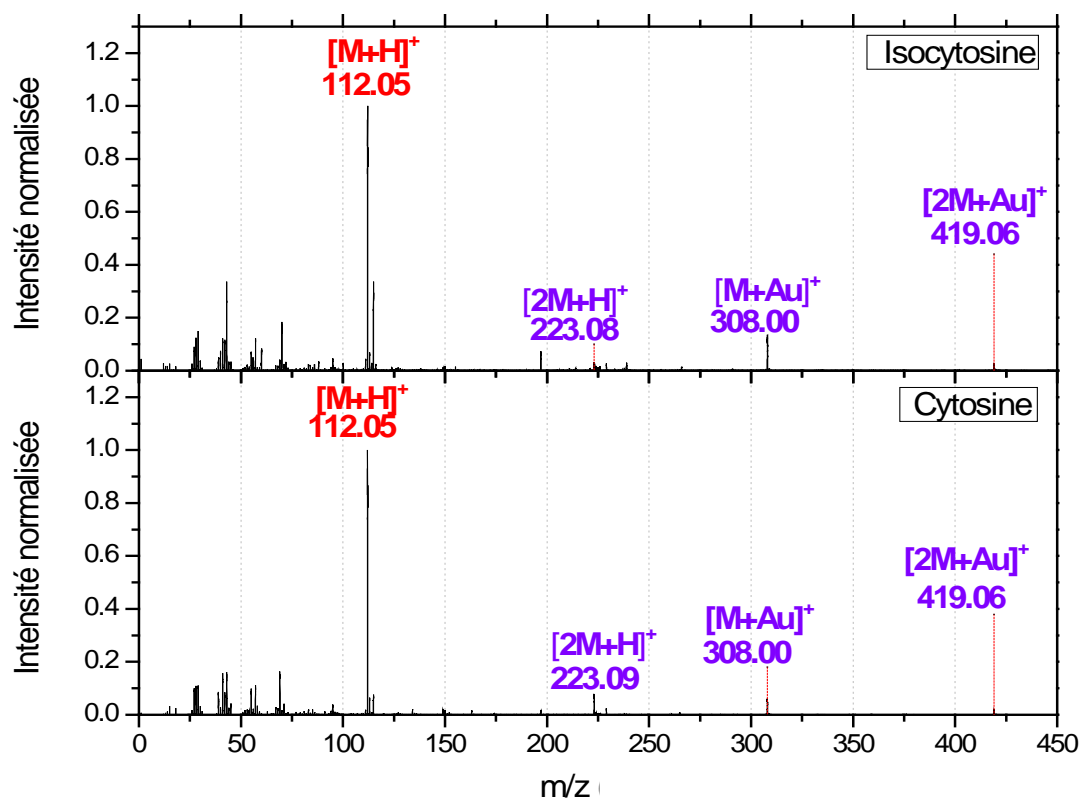


Figure 58: comparaison de spectres de masse de l'isocytosine et de la cytosine mesurés avec le TOF SIMS d'Orléans. Les intensités sont normalisées à l'intensité au pic de l'ion quasi-moléculaire à $m/z = 112.05$ Da/q pour l'isocytosine et la cytosine. Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 15774 coups et de 53745 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 2H46 minutes et 30 minutes.

Ces deux spectres présentent des caractéristiques communes. Le pic prédominant est celui de l'ion quasi-moléculaire des molécules étudiées à $m/z = 112.05$ Da/q. Les pics de la cytosine et de l'isocytosine et de leurs dimères associés à l'or sont détectés (Figure 59).

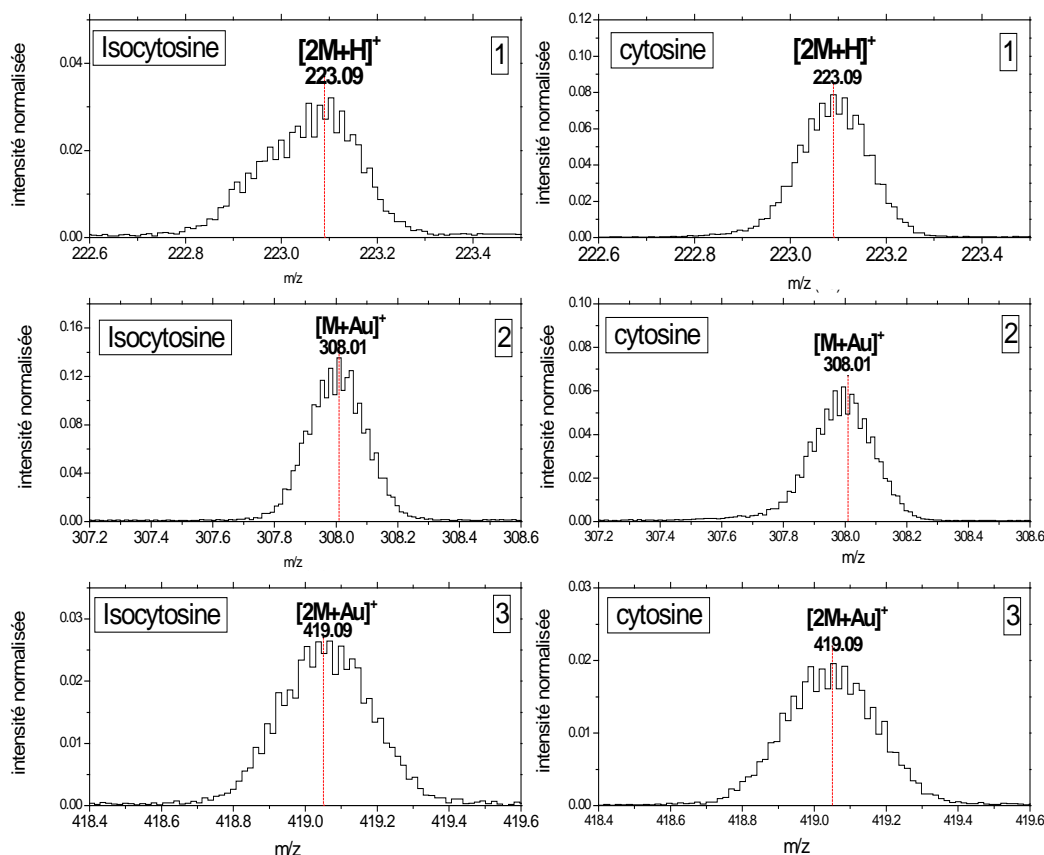


Figure 59 : spectres de masse positifs de l'isocytosine et de la cytosine 1) entre 222.6 et 223.4 Da/q, 2) entre 307.2 et 308.6 Da/q, 3) entre 418.4 et 419.6 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité au pic de l'ion quasi-moléculaire à $m/z = 112.05$ pour l'isocytosine et la cytosine respectivement. Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 15774 coups et de 53745 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 2H46 minutes et 30 minutes.

Les différences entre les signatures des deux composés se trouvent bien parmi les pics issus de la fragmentation de leurs ions pseudo-moléculaires respectifs (Figure 60). Les plus notables se trouvent aux masses entières 43 et 69 et 70 Da. En effet, à la masse 43, les deux molécules présentent toutes les deux des pics. Pour l'isocytosine, il est situé à $m/z = 43.03$ Da/q, il s'agit de l'ion CH_3N_2^+ . Cet ion est produit par la perte du fragment $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$ de l'ion pseudo-moléculaire (Figure 61). Pour la cytosine, ce pic est situé à $m/z = 43.01$ Da/q, qui est associé à l'ion CONH^+ issu de la perte de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ (Figure 62). Pour ces deux molécules, le pic à masse entière 43 n'est donc pas lié au même fragment, ce qui pourrait expliquer leur

différence d'intensité. La résolution en masse de l'instrument permet de distinguer ces deux fragments aux masses pourtant voisines.

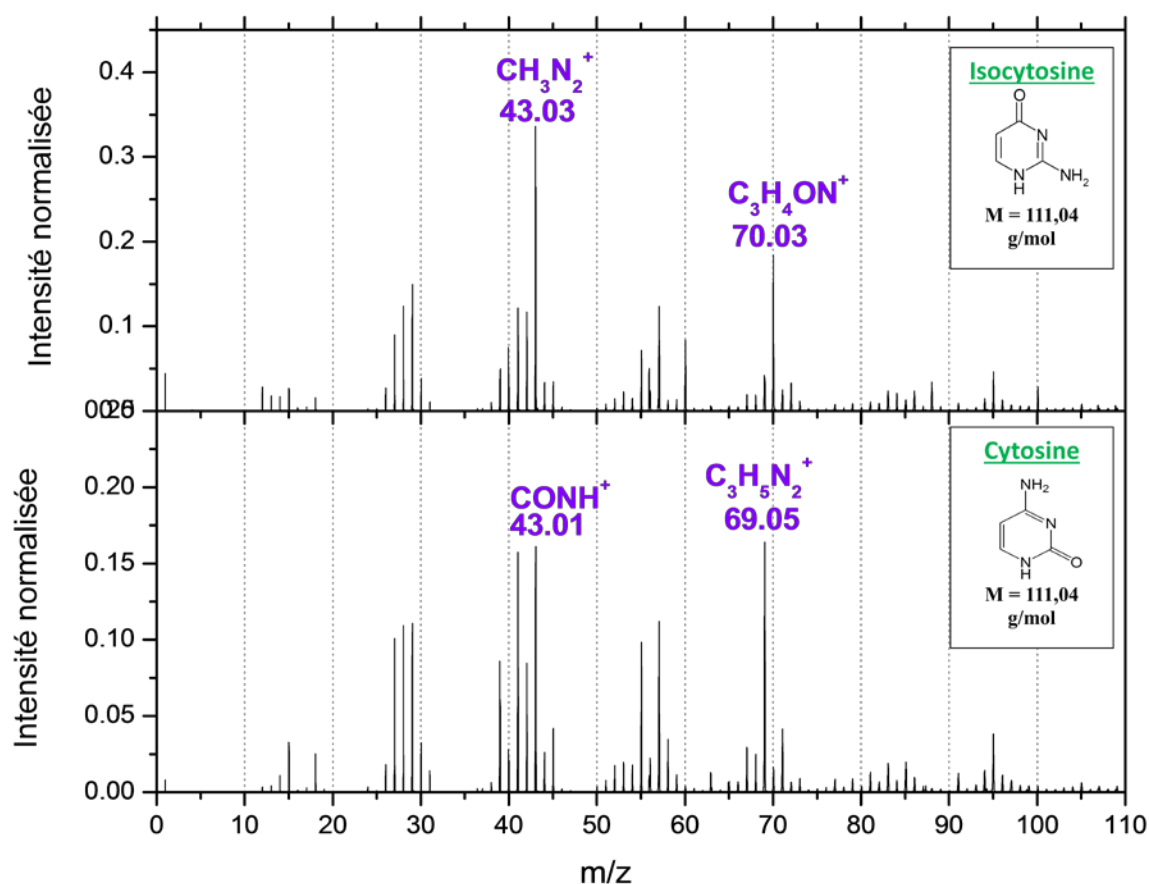


Figure 60: Spectres de masse positifs de l'isocytosine et de la cytosine effectués avec le TOF SIMS d'Orléans entre 0 et 110 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité au pic de l'ion quasi-moléculaire à $m/z = 112.05$ pour l'isocytosine et la cytosine respectivement. Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 15774 coups et de 53745 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 2H46 minutes et 30 minutes.

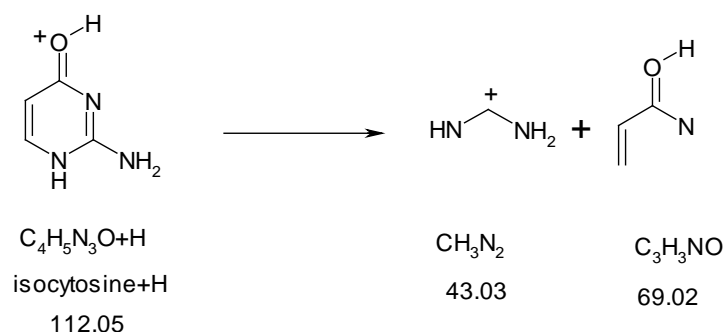


Figure 61: possible voie de fragmentation de l'ion pseudo moléculaire de l'isocytosine

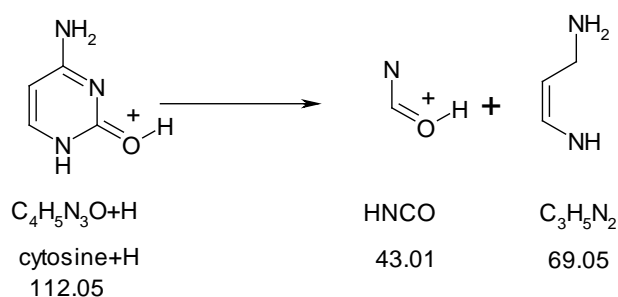


Figure 62 : possible voie de fragmentation de l'ion pseudo moléculaire de la cytosine

Ces molécules ont aussi chacune des particularités. La Figure 60 présente certaines d'entre elles. Ainsi le spectre de l'isocytosine comporte un pic important à la masse 70.03 Da/q relatif à l'ion $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$ tandis que celui de la cytosine se trouve à la masse 69.05 Da/q relatif à l'ion $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$.

4.3.1.b Comparaison des spectres de masse négatifs de la cytosine et de l'isocytosine

Les spectres de masse négatifs de ces deux isomères présentent également de nombreuses caractéristiques communes (Figure 63). En effet, ils sont constitués des mêmes signatures caractéristiques comme les anions $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}^-$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$), O^- , CN^- , OH^- , CNO^- respectivement localisé à $m/z = 110,04$; $15,99$; $26,00$; $17,00$; $42,00$ Da/q.

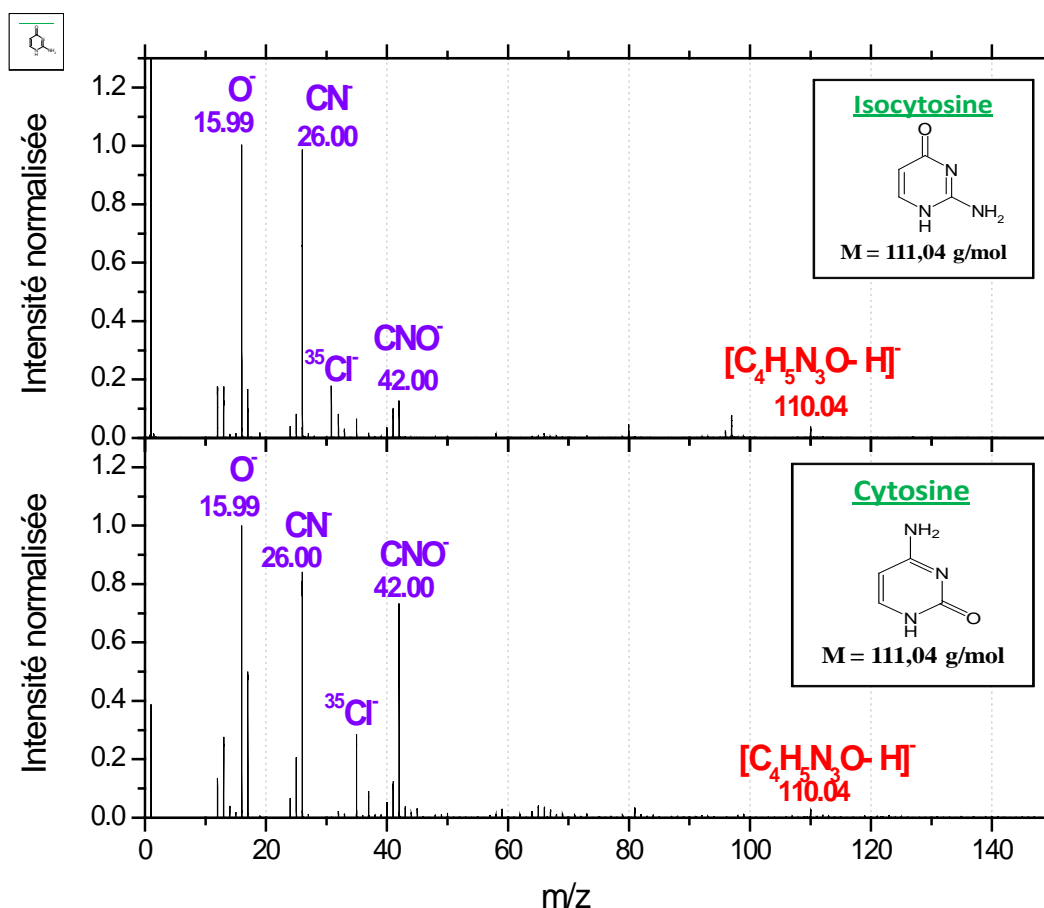


Figure 63: Comparaison de spectres de masse négatifs de l'isocytosine et de la cytosine effectués avec le TOF SIMS d'Orléans. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic à $m/z = 15,99$ Da/q dans les deux cas. Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 76035 coups et de 21669 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 59 minutes et 48 minutes.

La différence notable entre ces deux spectres est l'intensité du pic à $m/z = 42,00$ Da/q associé à l'ion CNO^- . Cette intensité plus importante pourrait être causée par une contamination importante de la cible en CNO^- , car cet ion est présent dans la majorité des spectres de « blanc ». Néanmoins, lorsque que l'on compare le spectre de référence de la cible avant dépôt et celui de la cytosine, il apparaît que ce pic est présent mais en quantité beaucoup moins importante que dans le spectre de l'échantillon (Figure 64). Il est donc vraisemblable que l'intensité du pic à $m/z=42,00$ Da/q soit une spécificité du spectre de masse de la cytosine et qu'en conséquence elle puisse conduire à la distinction des deux isomères analysés.

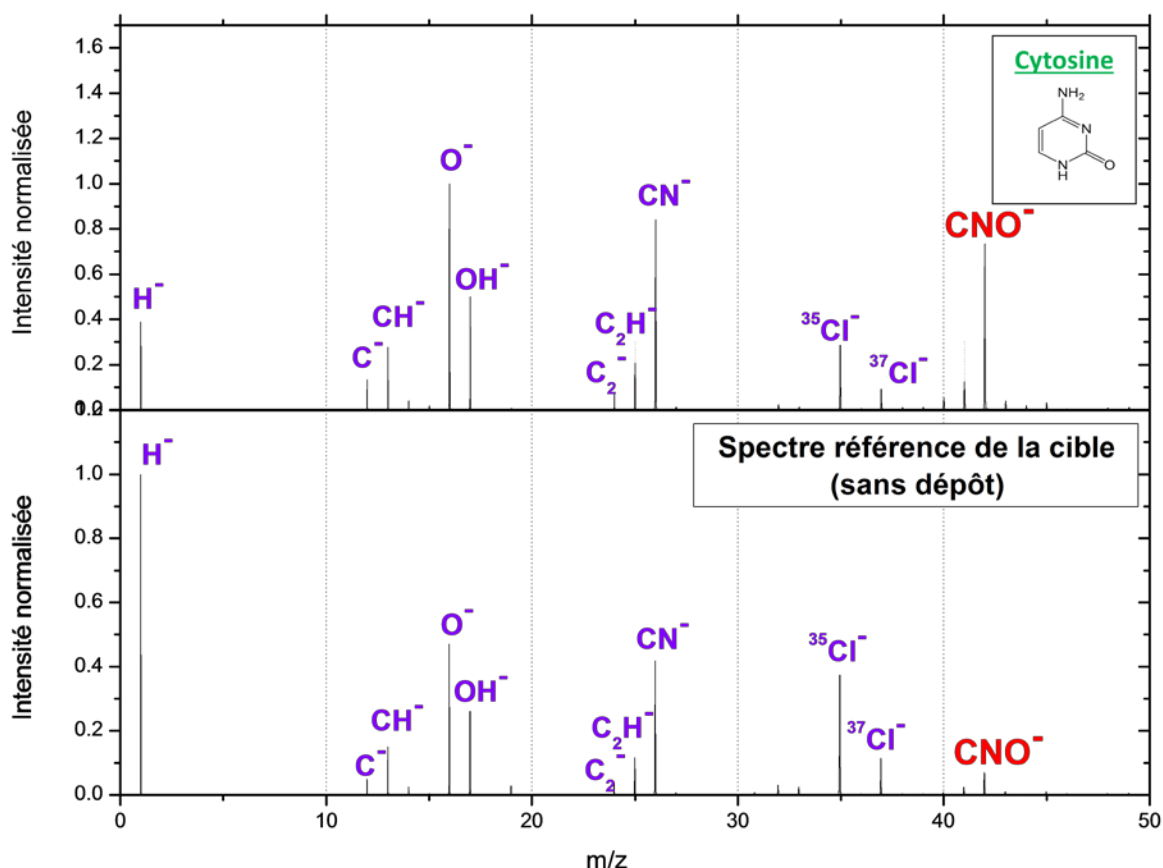


Figure 64: Comparaison du spectre de la cytosine et de celui de son blanc associé entre 0 et 50 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité du pic prépondérant, soit à $m/z = 15,99$ Da/q pour le spectre de la cytosine et à $m/z = 1.008$ Da/q pour le spectre du « blanc ». Avant la normalisation, les intensités de ces pics étaient respectivement de 21669 coups et de 13259 coups. La durée d'acquisition de ces spectres de masse a été respectivement de 48 minutes et 15 minutes.

4.3.1.c Conclusion

A partir de spectres mesurés, pour la cytosine et l'isocytosine, avec l'instrument basé au LPC2E, il est donc possible de distinguer différents isomères. En effet, nous avons pu vérifier que comme pour l'impact électronique, deux composés, ayant la même formule brute mais pas la même formule semi-développée, ne présentaient pas exactement les mêmes signatures caractéristiques. En théorie, il est donc possible de distinguer différents isomères en comparant les signatures liées à la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire.

Dans la pratique et dans le cadre des analogues cométaires de COSIMA, cette distinction sera probablement compliquée par la présence d'autres molécules qui pourraient interférer.

4.3.2 Recherche d'indicateurs pour distinguer les différentes familles de composés analysés

Durant cette étude, j'ai analysé plusieurs familles de composés : des molécules constituées d'atomes :

- de carbone, hydrogène et azote (C, H, N)
- carbone, hydrogène et oxygène (C, H, O)
- de carbone, hydrogène, oxygène et azote (C, H, O, N)

J'ai recherché dans les spectres d'ions positifs et négatifs de référence des marqueurs qui pourraient distinguer ces trois familles de composés. J'ai choisi de rechercher des marqueurs qui seraient des pics présents dans tous les spectres de masse et dont la valeur de leurs intensités est caractéristique des familles de composés. Il est nécessaire que ceux-ci puissent être utilisables pour distinguer toutes les familles de molécules analysées. De ce fait, les marqueurs choisis sont généralement situés à des rapports de m/z faibles pour que les pics associés soient présents dans tous les spectres de masse et qu'ils ne soient pas spécifiques d'un composé en particulier. La recherche de ces indicateurs a été effectuée sur les spectres des seize molécules analysées (Tableau 15).

Par la suite, je désignerai ces différentes familles par les termes « famille CHN » pour les molécules uniquement constituées d'atomes de carbone, hydrogène et azote, « famille CHO » pour les molécules uniquement constituées d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène et « famille CHON » pour les molécules uniquement constituées d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène et azote.

4.3.2.a Indicateurs pour les spectres positifs

Le choix des indicateurs pour les spectres positifs s'est porté sur les pics qui se situent aux masses nominales 28 et 29 Da/q. En effet, ces pics sont présents dans tous les spectres de masse étudiés. Ils remplissent donc le critère déterminé auparavant.

Afin de distinguer les différentes familles de composés analysées grâce à ces deux pics, nous avons mesuré la position du centroïde, ainsi que l'intensité de ces deux pics. En effet, la nature de l'ion associé à ces pics et leur intensité relative peuvent être déterminante pour identifier ces différentes classes de familles chimiques.

La Figure 65 représente la superposition de tous les spectres de masse positifs des composés étudiés entre 27,97 Da/q et 28,07 Da/q dont les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic à la masse nominale 28 Da/q. Les familles sont représentées par des couleurs différentes : le noir correspond aux composés appartenant à la famille CHN, le bleu aux composés appartenant à la famille CHO et le vert aux composés appartenant à la famille CHON. Les droites noires en pointillés correspondent à la masse des ions ayant une masse entière de 28 Da/q.

D'après cette figure, tous les pics à la masse 28 ne sont pas centrés exactement au même rapport m/z :

- pour les composés appartenant aux familles CHN et CHON, le pic a plutôt tendance à être associé à l'ion CH_2N^+ ($m/z = 28.0187$ Da/q). En effet, il est peu probable qu'il soit associé à l'ion H^{13}CN^+ ($m/z = 28.0143$ Da/q), étant donné que le pic à $m/z = 27.02$ Da/q est associé dans tous les cas à $^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+$ ($m/z = 27.0234$ Da/q) et non à H^{12}CN^+ ($m/z = 28.0109$ Da/q)
- Pour la famille CHO, un léger décalage du centroïde du pic est observé : ce pic serait plutôt associé à l'ion $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^+$ ($m/z = 28.0313$ Da/q) qu'à l'ion $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_3^+$ ($m/z = 28.02683$ Da/q). En effet, si ce dernier est présent, en faisant l'hypothèse que le taux d'ionisation de $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_3^+$ est très proche de celui de $^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+$, alors le rapport des intensités $I_{^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_3^+} / I_{^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+}$ devrait être de l'ordre de 0.01%. Néanmoins, comme pour les composés étudiés, le rapport des intensités des pics présents aux masses nominales 27 et 28 ($I_{m=27\text{Da}} / I_{m=28\text{Da}}$) est toujours supérieur à 0.1%, on peut conclure que si $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_3^+$ est présent, il ne contribue que de façon minoritaire au pic présent à la masse nominale 28 Da/q.

Une première distinction entre ces familles peut donc être réalisée grâce à la nature de l'ion associé au pic à la masse 28.

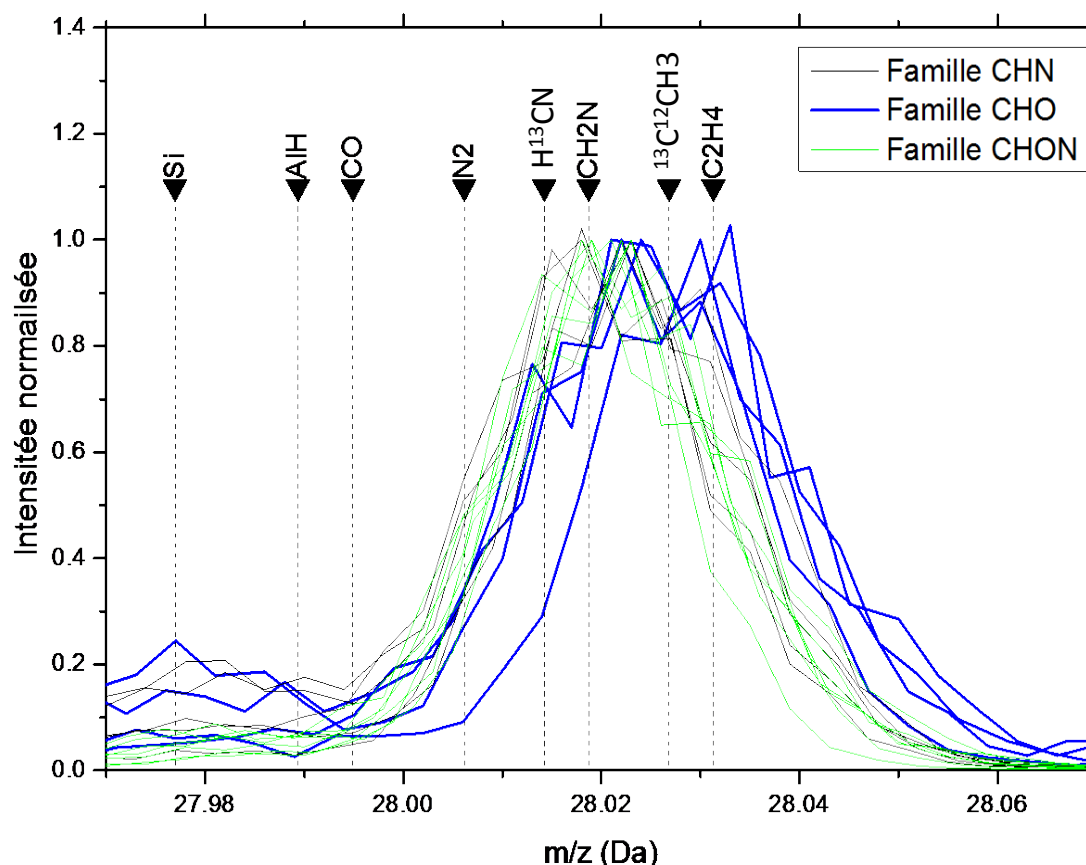


Figure 65: Superposition de tous les spectres de masse positifs des composés étudiés entre 27,97 Da/q et 28,07 Da/q. Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité du pic à la masse entière 28.

Afin d'essayer de distinguer ces trois familles, nous avons également calculé le rapport entre les intensités des pics aux masses 28 et 29. La Figure 66 représente la superposition de tous les spectres de masse positifs des composés étudiés entre 27,97 Da/q et 28,07 Da/q dont les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic à la masse entière 29 Da/q. La valeur de ce rapport d'intensité est :

- supérieur à 0,77 pour la famille CHON
- compris entre 0,19 et 0,77 pour la famille CHN
- inférieur à 0,19 pour la famille CHO

Ces trois familles seraient donc facilement distinguables grâce au rapport relatif entre l'intensité du pic à la masse 28 et celle à la masse 29.

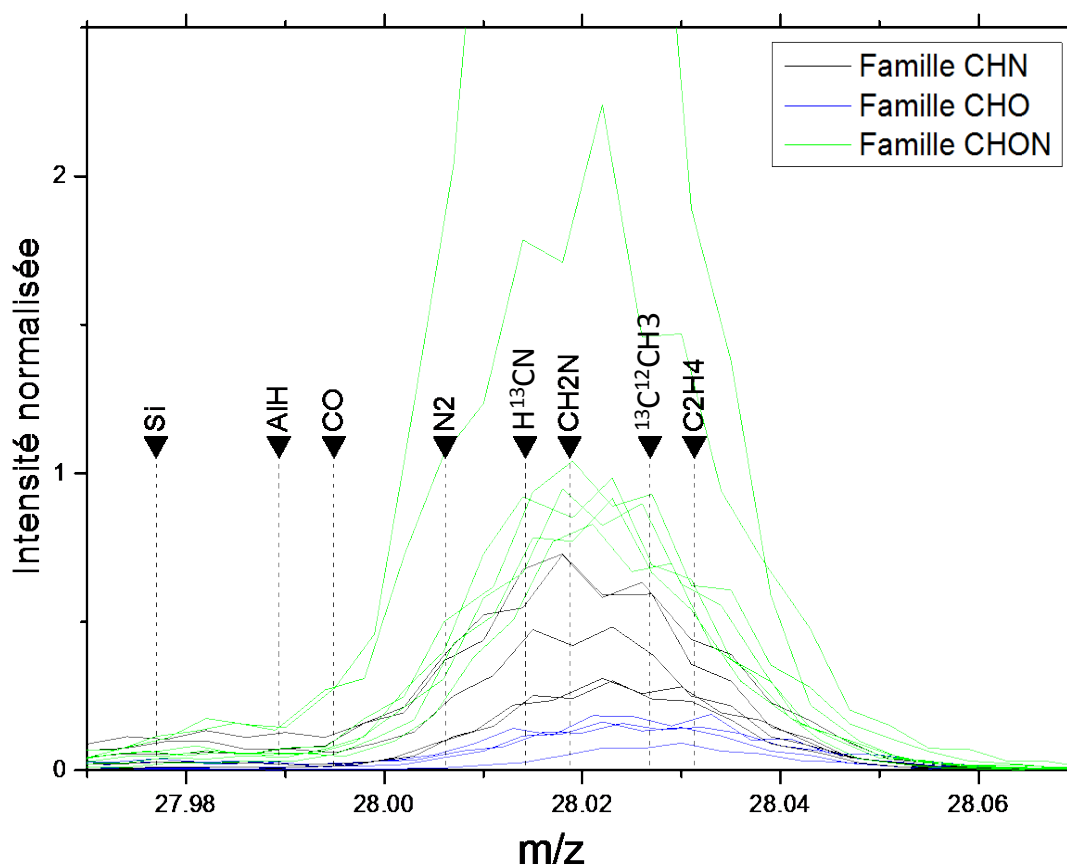


Figure 66: Superposition de tous les spectres de masse positifs des composés étudiés entre 27,97 Da/q et 28,07 Da/q. Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité du pic à la masse nominale 29.

Pour résumer, en fonction de la nature des ions : CH_2N^+ pour les familles CHON et CHN et C_2H_4^+ pour la famille CHO et en fonction du rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29, il semblerait possible de distinguer ces trois familles de composés (Figure 67).

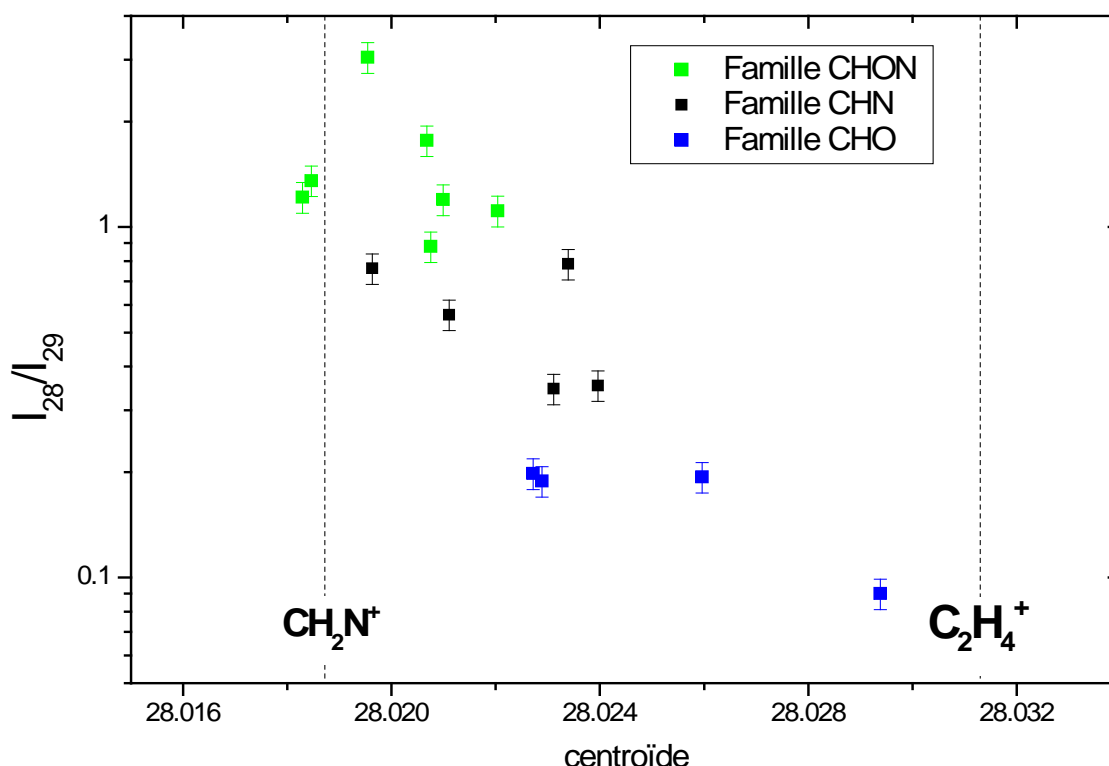


Figure 67: Rapport des intensités des pics aux masses nominales 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse nominale 28. En vert sont représentés les composés appartenant à la famille CHON, en bleu les composés appartenant à la famille CHO et en noir les composés appartenant à la famille CHN.

Ce travail nous donne une première piste à suivre. Elle reste évidemment à approfondir. En effet, elle est le résultat de l'analyse de seulement seize composés. Il est donc nécessaire de la confirmer avec l'acquisition de spectres d'un nombre plus important de composés appartenant à ces familles. Afin de compléter cette étude, il serait aussi nécessaire d'ajouter d'autres familles de composés comme les hydrocarbures, les composés soufrés...

Cette approche sera testée et discutée de manière plus approfondie dans les cas présentés au chapitre 5.

4.3.2.b Indicateurs pour les spectres négatifs

J'ai tenté de trouver le même type de marqueurs pour les spectres négatifs. J'ai ainsi mesuré les intensités des pics aux $m/z = 15.99$ et 26.00 Da/q respectivement associés aux ions O^- et CN^- pour toutes les molécules. Ces deux pics sont également présents dans tous les spectres des molécules analysées. Ils remplissent donc le critère déterminé auparavant.

La Figure 68 présente le rapport de l'intensité de ces deux pics (CN/O) en fonction du type de famille étudiée.

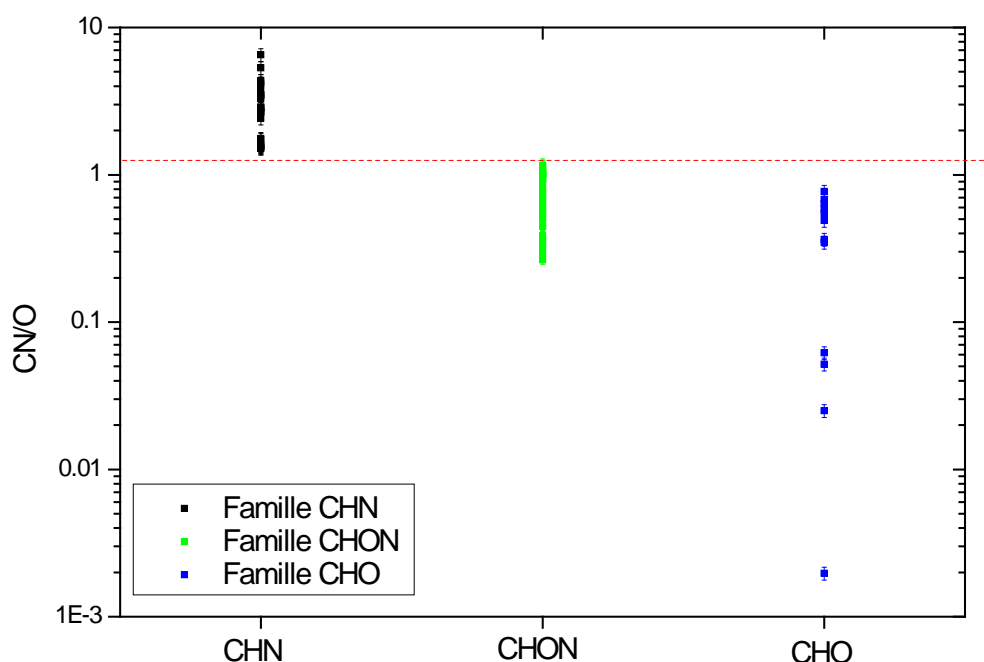


Figure 68 : Rapport des intensités des pics associés aux ions CN^- et O^-

Le graphique montre que pour la famille CHN, le rapport CN/O est supérieur à 1,5 et que pour les familles CHON et CHO, il est inférieur à 1,25 et 0,77 respectivement. Il semblerait donc que ce rapport nous permette de distinguer la famille CHN des deux autres familles de composés analysés.

Toutefois, il faut noter que le pic d'oxygène dans les spectres de la famille CHN provient de la contamination présente sur la cible où l'échantillon a été déposé. Par ailleurs, l'ion CN^- est présent sur la majorité des cibles en or analysées avant dépôt des composés organiques. C'est pour cela que cet ion est aussi détecté pour la famille CHO. Cet indicateur pourrait donc être très sensible à l'état de contamination des cibles et devra être utilisé avec précaution.

Une analyse d'un grand nombre d'échantillons sur des cibles différentes nous permettrait de pondérer ces effets de contamination et valider les valeurs seuil avancées ici pour distinguer les composés constitués d'atomes d'oxygène des autres composés.

De plus, un paramètre important n'a pas été pris en compte dans cette étude. Il s'agit de l'influence que la composante minérale, ou plus précisément des minéraux hydratés ou oxydés, pourrait avoir sur la valeur de ce rapport. En effet, les récentes analyses des grains de la comète 81P/Wild 2 ont montré la présence de minéraux hydratés (Berger et al., 2011). Il est donc probable que les grains de 67P/CG en contiennent également et que sous l'effet du bombardement d'ions primaires, ces composés se fragmentent et produisent des anions O^- .

4.4 Conclusion

En vue d'une identification plus simple de molécules organiques présentes dans les spectres de COSIMA, une bibliothèque de molécules de référence, ainsi que la recherche d'indicateurs mettant en évidence la présence de familles chimiques spécifiques ont été initiées au LPC2E et au LISA. L'analyse de plusieurs familles de composés (hétérocycles azotés, acides carboxyliques...) a donc débuté avec l'instrument de laboratoire d'Orléans.

La première étape a été de comparer les spectres de masses réalisés avec le modèle sol de COSIMA et le modèle de laboratoire à Orléans afin de qualifier nos spectres de masse pour la mission COSIMA. La comparaison des spectres d'adénine mesurés a mis en évidence que les spectres de masse obtenus avec ces deux instruments étaient similaires. L'influence de la méthode de dépôt a également été testée. La projection de grains sur une cible métallique à une vitesse de l'ordre de 50 m/s conduit à des spectres ayant des caractéristiques communes à ceux réalisés en déposant l'adénine selon la méthode dite simple. On peut donc considérer que les spectres mesurés à Orléans et dont les dépôts ont été réalisés selon la méthode dite simple seront très proches de ceux mesurés avec COSIMA.

Il faut toutefois noter que la vitesse d'impact présumée des grains pour COSIMA est de l'ordre de 100 m/s. Il sera donc nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires à cette vitesse et aussi avec un ensemble de composés plus important.

De manière générale, les spectres d'ions positifs des hétérocycles azotés permettent d'identifier plus facilement les composés analysés que leurs spectres d'ions négatifs. En effet, ceux-ci présentent un plus grand nombre de signatures caractéristiques et pour lesquels les intensités sont plus intenses : les pics des ions pseudo-moléculaires sont, dans la

majorité des cas, les pics prépondérants des spectres de masse. Des signatures reliées aux dimères des composés analysés sont aussi observées dans la majorité des cas. De plus, un effet de cationisation est observé : des ions, provenant de la combinaison de la molécule analysée avec d'autres atomes (comme l'or provenant de la cible), sont détectés, ce qui peut permettre une identification plus sûre du pic pseudo-moléculaire. Par ailleurs, de nombreux ions issus de la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire sont observés. Ceux-ci nous permettent, de plus, de distinguer les différents isomères. Les spectres négatifs apportent des informations complémentaires sur la nature de l'échantillon analysé. Mais, étant donné que les pics dominants sont issus de la fragmentation de l'ion pseudo-moléculaire et que celui-ci peut avoir une intensité assez faible (dans certains cas, 50 fois moins importante que l'ion le plus intense), l'identification des composés analysés reste plus difficile. L'acquisition de spectres d'ions positifs avec COSIMA doit donc être privilégiée pour la détection de ces molécules.

Uniquement trois acides carboxyliques ont été analysés, il n'est donc pas vraiment pertinent de tirer des conclusions à propos de l'ensemble des composés appartenant à cette famille. Néanmoins des différences notables sont observées pour deux des composés analysés. En effet, les acides glycolique et benzoïque présentent beaucoup plus de signatures caractéristiques dans le mode négatif de l'instrument que dans le mode positif.

Il est donc indispensable de réaliser des spectres de masse pour COSIMA dans les deux modes car il semblerait que certaines classes de composés soient identifiables uniquement dans un mode de fonctionnement de l'instrument.

Afin de distinguer les différentes classes de composés (famille CHO, famille CHN, famille CHON), des indicateurs ont été recherchés parmi les spectres de masse positifs et négatifs de tous les composés analysés. Pour les spectres d'ions positifs, en fonction de la position du centroïde du pic à la masse entière 28 et du rapport des intensités des pics aux masses entières 28 et 29, les différentes familles de composés étudiés semblent pouvoir être séparées. Pour les spectres négatifs, le rapport CN/O est une piste pour la distinction de la famille CHN par rapport aux familles CHON et CHO. Ces indicateurs sont à manipuler avec précaution car ils pourraient être biaisés par une contamination importante de la cible et ou des interférences provenant de la composante minérale des grains. Pour consolider les

indicateurs mentionnés précédemment, il serait donc nécessaire de réaliser des analyses avec des matrices représentatives des grains cométaires. Il faut donc réaliser des expériences avec des mélanges de minéraux et de composés organiques. Ceci sera réalisé dans le cas de l'analyse d'un échantillon de la météorite de Murchison présentée au chapitre 5.

Chapitre 5 :

Analyse de mélanges représentatifs de la matière organique cométaire

L'étude d'échantillons représentatifs du matériau cométaire est une étape importante pour la préparation du traitement des données de COSIMA qui seront obtenus à partir de 2014. Ces analyses sont le seul moyen d'anticiper concrètement les difficultés à venir quant à l'interprétation de spectres de masse de mélanges inconnus. Ce chapitre est consacré à l'analyse d'analogues de matière organique cométaire.

Trois types d'analogues cométaires ont été sélectionnés et les analyses seront exposées dans ce chapitre. Avant d'explicitier les analyses réalisées sur ces échantillons complexes, la première partie de ce chapitre est dédiée à la procédure que je propose pour identifier des composés organiques dans un spectre de mélanges complexes. La deuxième partie est consacrée aux analyses portant sur les polymères de HCN. Ces composés, dont la structure reste encore inconnue, sont potentiellement présents dans les grains cométaires et contribueraient à la source distribuée du radical CN. La troisième partie traite des résultats de l'analyse d'un résidu organique synthétisé après le réchauffement d'analogues de glaces interstellaires photolysées par un rayonnement UV avec le dispositif expérimental OREGOC (décrit au chapitre 3 §3.4.2.c). Finalement, la dernière partie présente l'étude réalisée sur un grain de la météorite Murchison. Cet échantillon a été choisi car il représente un bon exemple pour l'étude des mélanges complexes de molécules organiques dans une matrice minérale.

5.1 Méthodologie pour l'étude de mélanges organiques

Cette partie fait état d'une procédure que je propose pour repérer et identifier des substances organiques particulières dans un spectre de masse d'un mélange de composés organiques, puis l'illustre par un cas pratique.

5.1.1 La démarche suivie

Après avoir calibré en masse les spectres obtenus, la démarche suivie se déroule en plusieurs étapes :

(i) La première d'entre elles consiste à comparer le spectre de l'échantillon avec celui de la cible sur laquelle il a été déposé, spectre « blanc ». Le but est alors de déterminer toutes les signatures ayant des intensités notables par rapport au spectre de la cible afin d'éliminer tous les pics pouvant provenir des contaminants de la cible. Cette première étape est une étape indispensable à la caractérisation correcte des signatures liées aux échantillons analysés.

(ii) L'étape suivante vise à déterminer à quelle famille chimique appartiennent les composés organiques présents dans l'échantillon. Pour cela, on se sert de marqueurs spécifiques dans leurs spectres de masse comme ceux proposés dans le chapitre 4 (§4.3.2)

(iii) Une fois que la famille chimique du mélange a été déterminée, des outils de traitement de données (comme le programme présenté dans le chapitre 3 (§3.5.2)) nous aident à affiner notre connaissance de la nature chimique de l'échantillon. On peut ainsi par exemple déterminer si l'échantillon contient des polymères.

(iv) L'une des dernières étapes consiste à repérer les pics associés aux ions pseudo-moléculaires. Le mode positif de l'instrument est celui donnant usuellement le plus de signatures caractéristiques de l'échantillon, il est préférable d'examiner ces spectres en premier. Pour cela, après avoir mesuré le centroïde de chacun des pics notables du spectre de masse de l'échantillon, nous essayons de déterminer ceux ayant des écarts en masse particuliers. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que les composés purs se combinent souvent avec d'autres molécules ou atomes. Et l'on détecte alors la présence d'ions clusters du dimère de la molécule étudiée ou d'adduits avec un atome de la cible, l'or dans le cas de cette étude.

De ce fait, si l'on retrouve un écart en masse de 195.95 Da/q entre deux pics, il pourrait s'agir de l'écart en masse entre le pic d'un ion pseudo-moléculaire ($[M+H]^+$) et de celui de l'adduit de la molécule avec de l'or ($[M+Au]^+$). On peut alors remonter à la masse molaire de

l'ion pseudo-moléculaire. Dans le cas de la présence du dimère, l'écart en masse entre le pic de l'ion pseudo-moléculaire ($[M+H]^+$) et de celui du dimère ($[2M+H]^+$) est égale à M .

(v) L'étape suivante consiste à déterminer les formules brutes pouvant correspondre à la masse molaire mesurée. En effet, la résolution en masse de COSIMA ne permet pas d'associer un pic à une formule brute unique. Afin de limiter le nombre de possibilités, un premier tri est réalisé en éliminant toutes les formules brutes menant à des molécules ne respectant pas les règles de base de la chimie atomistique comme la règle de l'octet¹⁷. Il est également possible d'éliminer les formules brutes ne menant pas à des espèces chimiquement stables comme les radicaux. Lorsque le nombre de formule brute est réduit au minimum, on teste les différentes hypothèses.

(vi) Pour chacune des formules brutes, il faut rechercher tous les isomères existants et comparer leurs spectres de masse avec celui du mélange inconnu afin de déterminer la nature précise de la molécule qui correspond à la formule brute. Plus le pic se trouve à une masse élevée, et plus sa FWHM est grande, plus il y aura de possibilités à tester. Evidemment le fait d'avoir une bibliothèque de spectres de masse de molécules de référence est un outil précieux pour tenter d'identifier la bonne formule développée et le bon isomère.

(vii) On applique la même procédure au spectre acquis dans le mode négatif, soit pour apporter des informations complémentaires, soit, dans le cas de signatures peu significatives dans le mode positif, pour essayer d'en extraire des indices menant à des pics pseudo-moléculaires.

5.1.2 Cas pratique

Pour illustrer la procédure, le cas d'un spectre positif d'un mélange supposé inconnu est exposé. La Figure 69 présente donc les spectres de masse d'ions positifs du mélange inconnu, ainsi que celui de la cible avant dépôt, nommé par la suite spectre « blanc ».

¹⁷ La règle de l'octet permet de déterminer combien de liaisons covalentes peuvent former les atomes. Ceux-ci ont tendance à se combiner de façon à avoir la configuration électronique la plus stable possible, soit celle du gaz noble le plus proche d'eux dans le tableau périodique, soit huit électrons dans leur sous couche de valence.

(i) Tous les pics ayant des intensités notables par rapport au spectre « blanc » sont relevés, leur centroïde est mesuré. Les contaminants détectés sur la cible, avant dépôt de l'échantillon, sont ceux habituellement trouvés dans nos spectres de masse. A savoir des fragments liés à des ions de type C_xH_y , du sodium, des phthalates, du PDMS. Leurs caractéristiques ont été exposées dans le chapitre 4 (§4.1.2.a)

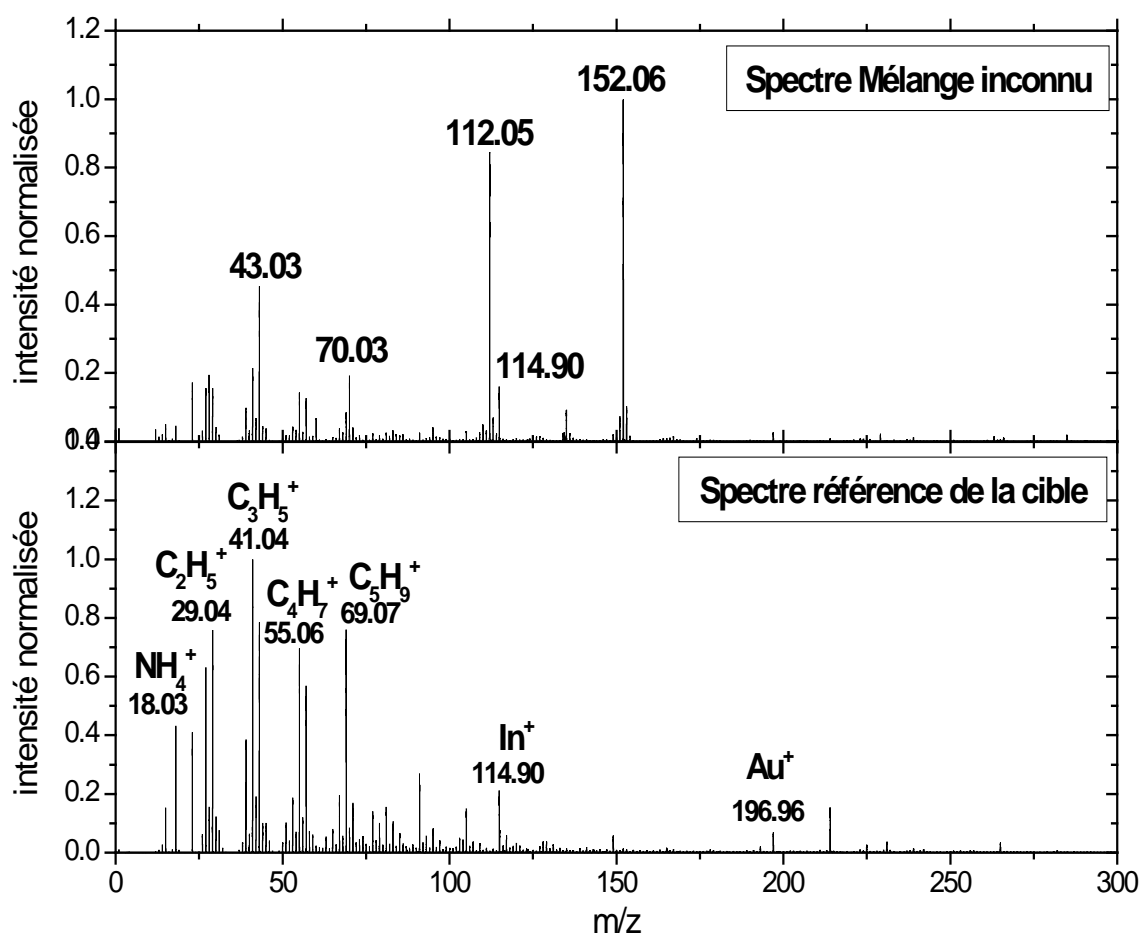


Figure 69: Spectres de masse d'ions positifs du mélange inconnu à identifier et de la cible avant dépôt. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic prépondérant, soit le pic à $m/z = 152,06$ Da/q pour le spectre du mélange inconnu et à $m/z = 41,04$ Da/q pour le spectre de la cible de référence. Leurs intensités respectives avant normalisation étaient de 34617 et de 15565 coups. Leur durée d'acquisition respective a été de 30 et 6 minutes.

(ii) La seconde étape consiste à déterminer à quelle famille chimique appartient cet échantillon. La Figure 70 représente le rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du pic à la masse 28 pour les différentes familles de composés étudiés ainsi que le positionnement de ce mélange vis-à-vis de ces résultats. Cette figure montre que l'échantillon analysé semblerait appartenir à la famille CHON

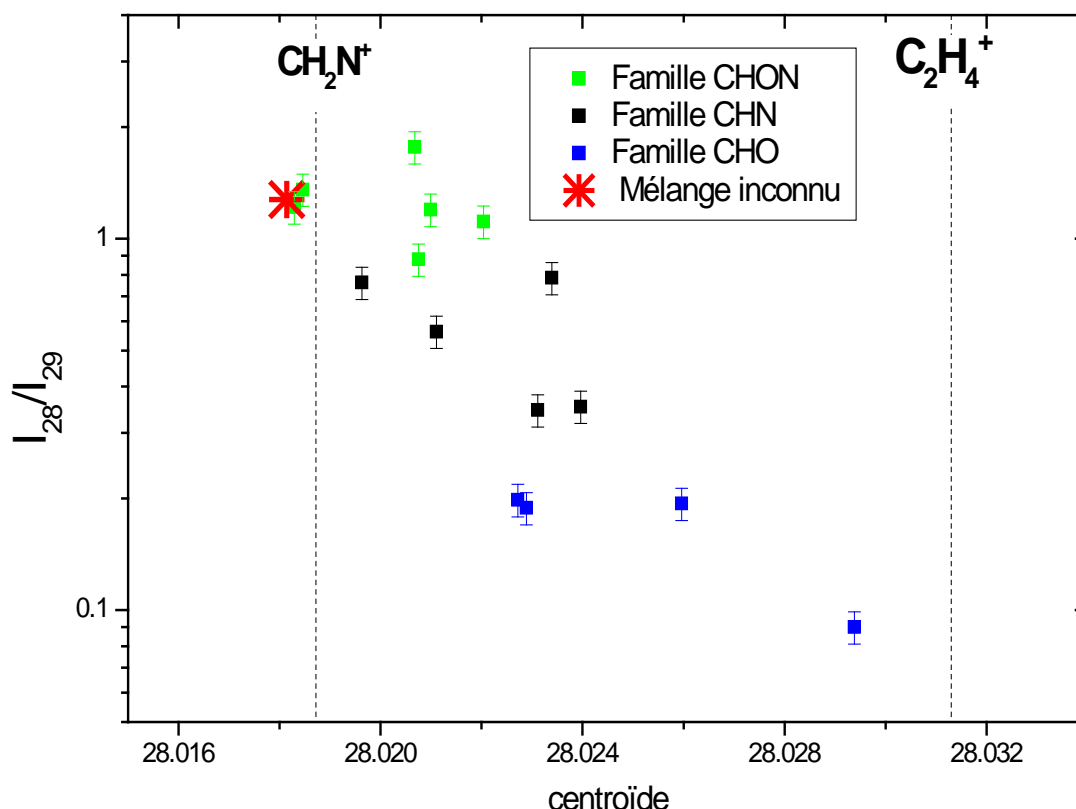


Figure 70 : rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. Les carrés verts représentent les résultats obtenus pour la famille CHON, en noir est représenté la famille CHN et en vert la famille CHON. L'échantillon est représenté par la croix rouge.

(iii) Le programme repérant les motifs de répétition a ensuite été utilisé afin de déterminer si l'échantillon était de nature polymérique. La Figure 71 représente l'histogramme correspondant à la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour le spectre de masse de l'échantillon. Le pic majeur de cet histogramme se situe à $\Delta(m/z) = 40$. Il s'agit de l'écart en masse entre les deux signatures les plus intenses du spectre de masse de l'échantillon. Celles-ci étant localisés à $m/z = 112.05$ Da/q et 152.05 Da/q. Cet histogramme présente également deux signatures dont l'intensité est importante à $\Delta(m/z) = 69$ et $\Delta(m/z) = 109$. Elles correspondent respectivement à l'écart en masse des deux pics majeurs du spectre de masse avec le pic à $m/z = 43.03$ Da/q. Ce dernier fait également partie des signatures prépondérantes du spectre de masse de l'échantillon.

Aucun motif de répétition n'est repéré. L'échantillon ne semble pas être de nature polymérique.

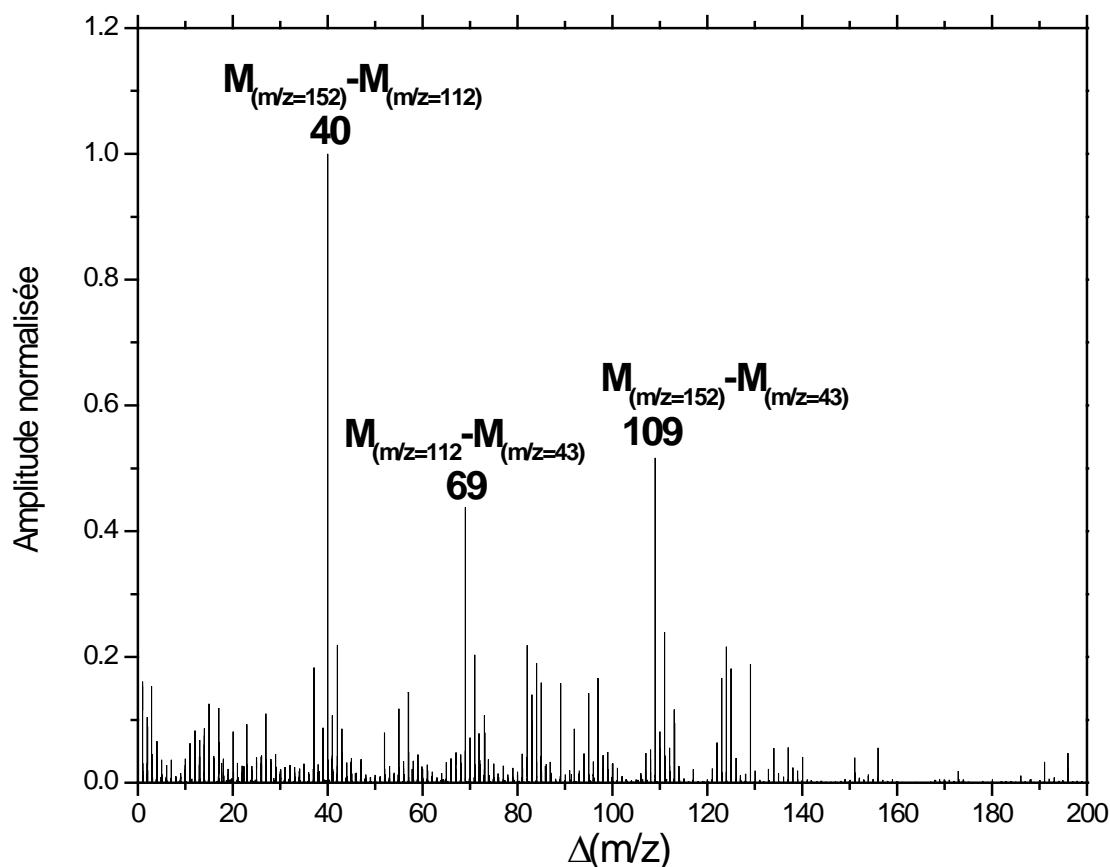


Figure 71 : Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour l'échantillon. L'amplitude a été normalisée au pic situé entre $\Delta m/z = 40.000$ et 40.015

(iv) J'ai ensuite cherché à trouver s'il existait des séries de pics du types $[M+H]^+$, $[2M+H]^+$, $[M+Au]^+$ et $[2M+Au]$. Deux séries de pics semblent se dégager. Deux zooms du spectre de masse du mélange sont regroupés sur la Figure 72, et présentent ces deux séries d'écarts en masse remarquables.

- La première série (M indicé 1) est constituée de pics à $m/z = 112.05$, 223.08 , 308.01 et 419.06 Da/q. En faisant l'hypothèse que le pic à $m/z = 112.05$ Da/q est le pic d'un ion pseudo-moléculaire $[M_1+H]^+$, les signatures à $m/z = 223.08$, puis 308.01 et 419.06 Da/q correspondraient aux ions des clusters suivants $[2M_1+H]^+$, $[M_1+Au]^+$ et $[2M_1+Au]$.
- La deuxième série (M indicé 2) est constituée de pics à $m/z = 152.06$ Da/q, 303.11 Da/q, 348.02 Da/q et 499.05 Da/q. En faisant l'hypothèse que le pic à $m/z = 152.06$ Da/q, est associé au pic d'un ion pseudo-moléculaire $[M_2+H]^+$, les signatures à $m/z = 303.11$ Da/q, puis

348.02 Da/q et 499.05 Da/q correspondraient alors à la présence des ions suivants : $[2M_2+H]^+$, $[M_2+Au]^+$ et $[2M_2+Au]^+$.

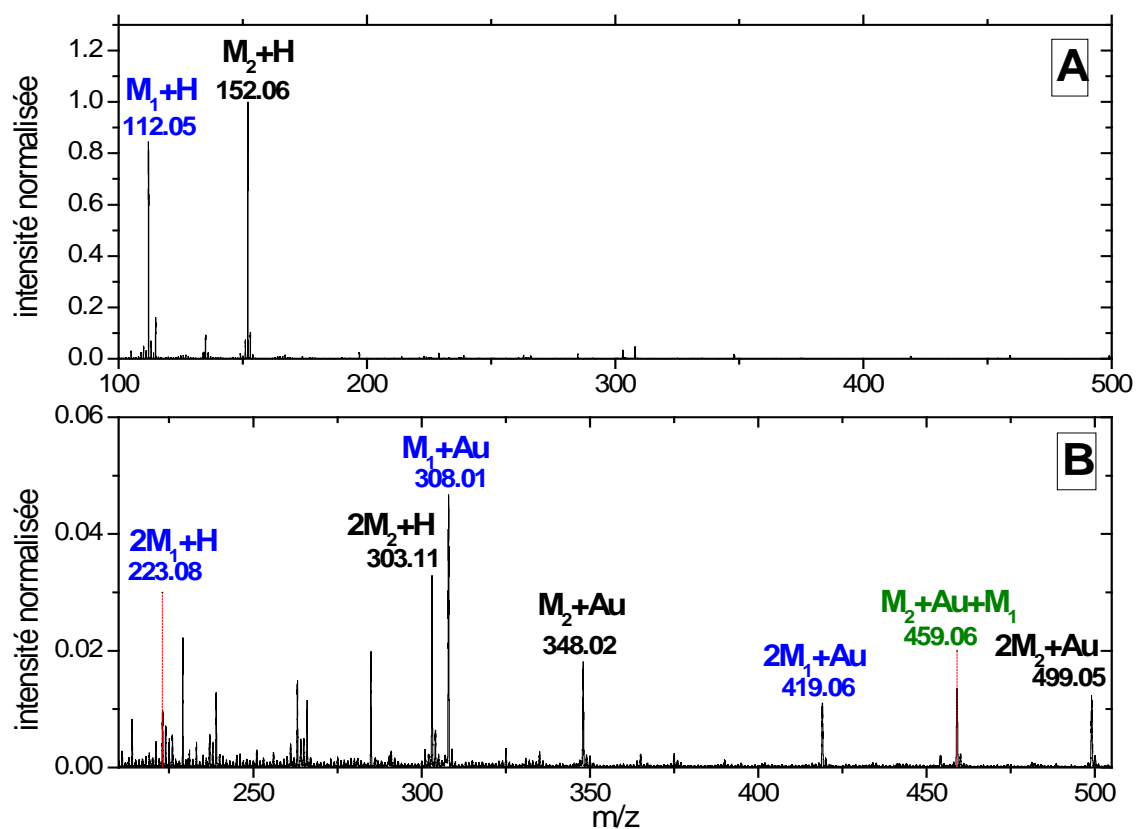


Figure 72 : Spectre de masse d'ions positifs de l'échantillon inconnu entre 100 et 500 Da/q (A) et entre 210 et 505 Da/q (B).

Deux composés ($\mathcal{M}_{M1} = 111.04$ g/mol et $\mathcal{M}_{M2} = 151.05$ g/mol) sont donc potentiellement présents dans l'échantillon analysé. De plus, un pic à $m/z = 459.06$ Da/q, pouvant correspondre à la combinaison de ces deux molécules avec de l'or $[M_1+M_2+Au]^+$, est aussi observée, renforçant de fait l'idée que M_1 et M_2 soient probablement présents dans l'échantillon.

Viennent ensuite les déterminations des formules brutes et in fine des formules développées.

(v) Compte tenu de la résolution en masse de l'instrument, plusieurs formules brutes sont envisageables pour les masses des deux composés trouvés précédemment. Uniquement les isotopes majeurs du carbone (^{12}C), de l'hydrogène (^1H), de l'oxygène (^{16}O) et de l'azote (^{14}N) sont pris en compte pour la détermination de ces formules brutes. Les autres isotopes de ces

composés ont des abondances nettement inférieures vis-à-vis de ceux-ci, ce qui nous permet de les négliger en raison de la résolution instrumentale.

- Au premier composé de masse molaire \mathcal{M}_{M1} égale à 111.04 g/mol peuvent correspondre trois formules brutes : $\text{CH}_7\text{N}_2\text{O}_4$ ($M = 111,041$ g/mol), $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ ($M = 111,043$ g/mol) et $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$ ($M = 111,045$ g/mol).

$\text{CH}_7\text{N}_2\text{O}_4$ est une formule brute qui n'est associée à aucun composé. Il est en effet, impossible de former une molécule respectant la règle de l'octet compte tenu du nombre d'atomes et de leur nature.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$ est une espèce radicalaire. La somme des électrons de chaque atome constituant cette formule brute est impaire. Ceci veut dire que l'un des électrons de la molécule n'est pas apparié et donc que cette formule brute mène à une espèce radicalaire.

La seule formule brute menant à la formation de molécule neutre et respectant la règle de l'octet est $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$.

- Au second composé de masse molaire \mathcal{M}_{M2} égale à 151.05 g/mol, cinq formules brutes peuvent correspondre à cette masse : $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4$, C_{12}H_7 . Seules $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ respectent la règle de l'octet et ne sont pas radicalaires.

(vi) On étudie ensuite chacun des isomères potentiels de la molécule, pour espérer aboutir à une seule formule développée par composé.

- Premier composé : une unique formule, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$, a été déterminée. De nombreux isomères de $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ existent, comme par exemple : la cytosine, l'isocytosine, la 1-acétyl-1,2,4-triazole, la 3-aminopyrazin-2-ol (Tableau 17).

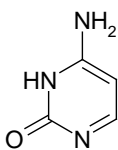
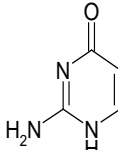
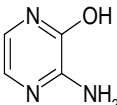
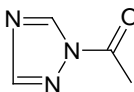
cytosine	isocytosine	1-acétyl-1,2,4-triazole	3-aminopyrazin-2-ol
			

Tableau 17 : liste de quelques isomères de $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ ($M_1=112,05$ g/mol)

Seule la connaissance du spectre de fragmentation de ces composés peut nous permettre de déterminer si l'un de ces composés est réellement présent dans l'échantillon analysé. La base de données constituée au cours de ces travaux de thèse comporte les spectres de masse de cytosine et d'isocytosine. Je vais donc pouvoir les comparer avec celui de l'échantillon inconnu. La Figure 73 présente la comparaison des spectres du mélange inconnu, de la cytosine et de l'isocytosine entre 0 et 115 Da/q.

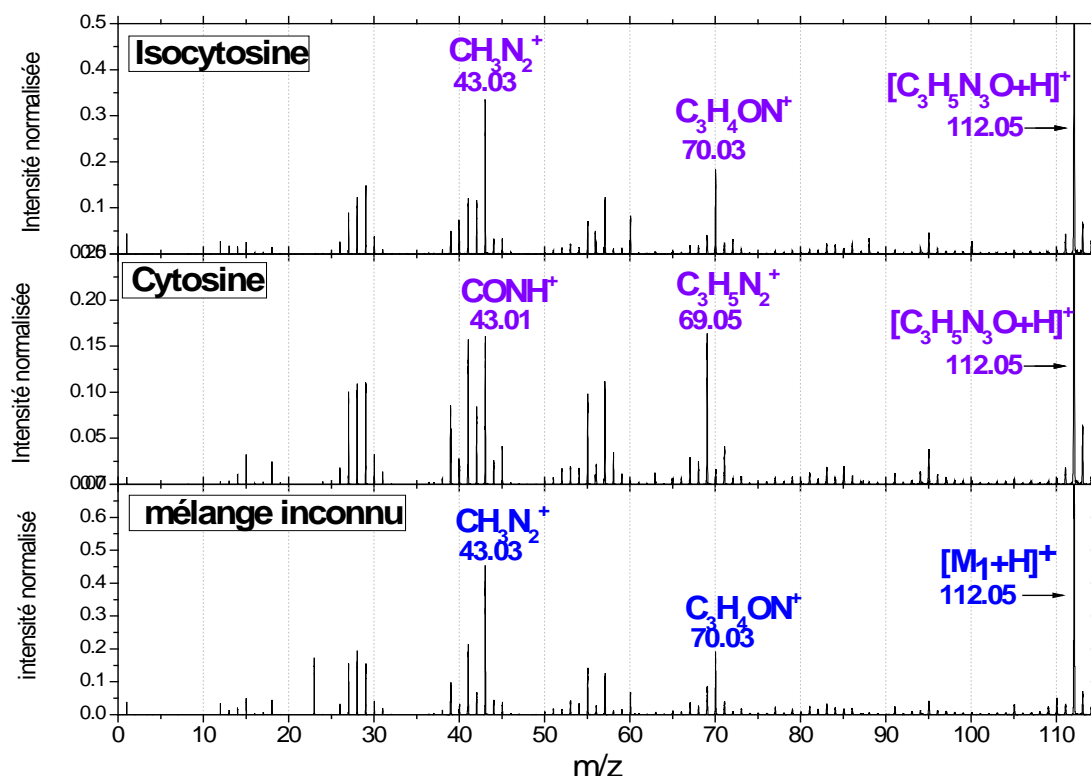


Figure 73: Spectres de masse positifs de l'isocytosine, de la cytosine et du mélange inconnu entre 0 et 115 Da/q. Les intensités sont normalisées à l'intensité au pic de l'ion prépondérant du spectre complet.

A première vue, le spectre de l'isocytosine présente plus de pics caractéristiques communs avec le spectre du mélange inconnu que n'en présente le spectre de la cytosine. La présence de signatures spécifiques à l'isocytosine, comme les pics à $m/z = 43.03$ et $m/z = 70.03$ Da/q est observée dans le spectre du mélange inconnu. D'après cette figure, il semble assez probable que l'un des composés purs présents dans ce mélange soit de l'isocytosine.

- Second composé : deux formules brutes ressortent de l'étude $C_5H_5N_5O$ et $C_4H_9O_5N$. D'après le webbook of chemistry de NIST, il existe au moins 5 isomères différents de $C_5H_5N_5O$ et 3

isomères différents de $C_4H_9O_5N$. Certaines de leurs formules développées figurent dans le Tableau 18.

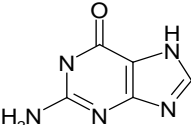
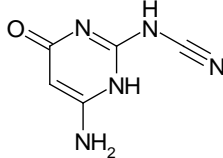
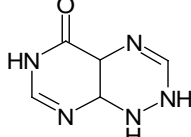
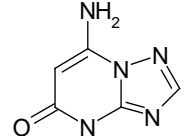
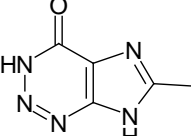
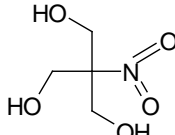
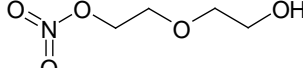
Isomères de $C_5H_5N_5O$	Guanine	
	2-Pyrimidinecarbamonitrile, 4-amino-6-hydroxy	
	Pyrimido[5,4-e]-as-triazin-5[6h]-one, 1,2-dihydro-	
	7-Amino-s-triazolo[1,5-a]pyrimidine-5(4h)-one	
	7H-imidazo[4,5-d]-v-triazin-4-one, 6-methyl	
isomères de $C_4H_9O_5N$	Isobutylglycérol	
	Diéthylène glycol	

Tableau 18: Liste de quelques isomères de $C_5H_5N_5O$ et de $C_4H_9O_5N$

Pour identifier quelle est la formule, puis quel est l'isomère associé à la masse molaire de 152.05 g/mol, il faut comparer les spectres de masse de ces composés avec celui du mélange inconnu. Dans notre base de données ne figurent que les spectres d'ions positifs et négatifs de la guanine (formule brute $C_5H_5N_5O$). On débute donc par la comparaison avec son spectre d'ions positifs (Figure 74).

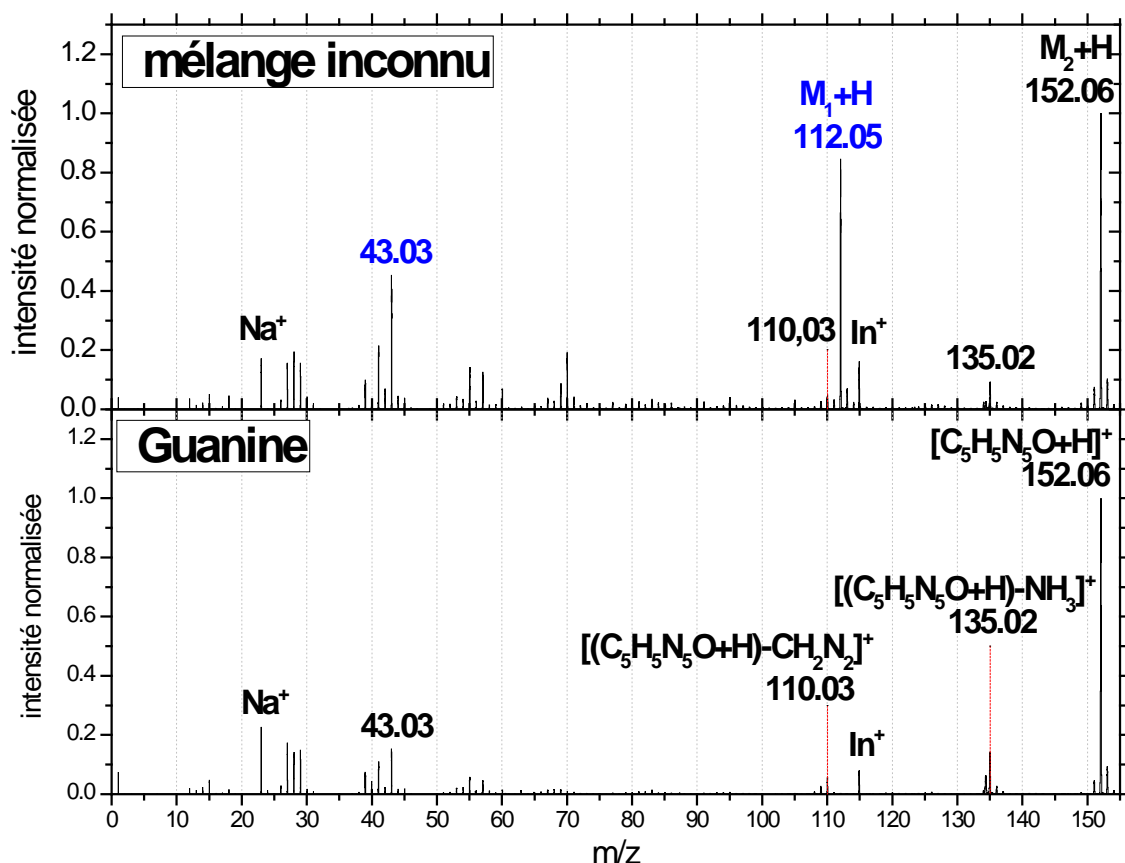


Figure 74: comparaison du spectre d'ions positifs du mélange inconnu et de celui de la guanine entre 0 et 153 Da/q. Les intensités ont été normalisées à celles du pic prépondérant.

Des pics situés à $m/z = 110,03$ et $135,02$ Da/q sont présents dans les deux spectres de masses. Ils correspondent respectivement aux ions $C_4H_4N_3O^+$ ($m/z = 110,04$ Da/q) et $C_5H_3N_4O^+$ ($m/z = 135,02$ Da/q).

Pour la guanine, ces pics peuvent être expliqués par la perte des fragments CH_2N_2 et NH_3 de l'ion pseudo-moléculaire. La guanine est donc probablement le second composé présent dans ce mélange. Mais il faudrait avoir les spectres des autres isomères pour être certain de les écarter. Il semble cependant plus probable que la formule brute du composé s'apparente à la formule $C_5H_5N_5O$ d'une aminopyrimidine plutôt qu'à la formule $C_4H_9O_5N$ d'un glycol ou d'un glycérol.

Conclusion

L'interprétation du spectre de masse positif de ce cas pratique d'un échantillon de « mélange inconnu » laisse présager la présence d'isocytosine et vraisemblablement de guanine. L'exploitation du spectre de masse négatif de ce même mélange en y recherchant les signatures liées à ces deux composés, serait un moyen de confirmer ces hypothèses.

Il s'agit bien sûr d'un exercice formel d'interprétation dans un cas très simple : un mélange binaire, pour lequel les composés sont présents dans la librairie de spectres de masse de référence. Son objectif est avant tout d'illustrer la méthodologie proposée et il met aussi en avant le rôle prépondérant de la librairie de spectres de référence qu'il est indéniablement nécessaire de compléter d'ici à 2014.

5.2 Caractérisation des polymères de HCN

L'objectif de cette deuxième partie est de tester la capacité d'un instrument ayant un pouvoir de résolution comparable à celui de COSIMA, à pouvoir détecter les polymères de HCN. La procédure, décrite au paragraphe 5.1, est employée.

Les polymères de HCN, comme leur nom l'indique, sont les produits issus de la polymérisation de l'acide cyanhydrique. Ces composés ne sont pas des polymères au sens strict du terme. En effet, ils ne sont pas constitués de l'enchaînement du motif HCN. Lorsque que l'on parle de polymères de HCN, c'est à une classe de composés, plutôt qu'à un produit unique que l'on se réfère (Minard et al., 1998). D'ailleurs, leurs structures restent encore inconnues, ainsi que le mécanisme réactionnel de leur formation. Des hypothèses, quant à leur structure, ont toutefois été émises (Figure 75).

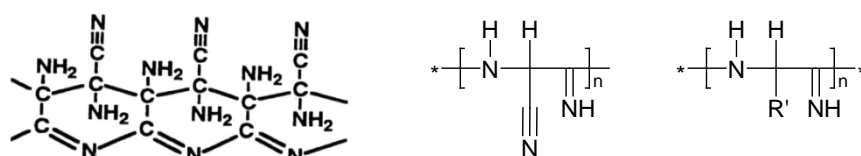


Figure 75 : Structures possibles des polymères de HCN. La première structure (à gauche) a été proposée par Völker (Völker, 1960b), les deux dernières l'ont été par (Matthews, 1995b) : ce sont deux polymères dérivant du trimère de HCN. Le premier (celui au milieu) est appelé polyaminomalononitrile, le second (le plus à droite) est nommé hétéropolyamide.

5.2.1 Pourquoi étudier les polymères de HCN

Les polymères de HCN ont un intérêt particulier dans l'étude de l'origine du radical CN dans l'environnement cométaire. En effet, la décomposition thermique ou photolytique de ces composés pourrait être à l'origine de la source distribuée de ce radical.

Le radical CN est formé principalement par la photodissociation de l'acide cyanhydrique. Néanmoins, le taux de production de HCN est trop faible pour expliquer l'abondance de CN observé dans plusieurs comètes comme IRAS-Aracki-Alcock, Giacobini-Zinner, Wilson et Austin (Fray et al., 2005). De plus, quand ces comètes se trouvent à moins de 3 UA du Soleil, le taux de photodissociation de HCN est trop faible pour expliquer la distribution spatiale de CN (Fray et al., 2005). CN est donc vraisemblablement produit à partir d'autre(s) molécule(s) mère(s).

Les radicaux excédentaires pourraient provenir de la photodissociation d'autres molécules en phase gazeuse. Le cyanogène (C_2N_2), le dicyanoacétylène (C_4N_2) ou encore le cyanoacétylène (HC_3N) sont des parents possibles de CN (Bockelée-Morvan & Crovisier, 1985; Fray et al., 2005). Toutefois, seul HC_3N a été détecté. Les deux autres molécules, du fait de leur conformation spatiale (ces molécules sont symétriques et ont des moments dipolaires nuls), sont très difficiles à observer dans le domaine submillimétrique et infrarouge.

Une autre explication est envisagée : ces radicaux CN pourraient provenir de la dégradation thermique ou photolytique de molécules organiques réfractaires présentes dans les grains comme dans le cas de la source distribuée de formaldéhyde à partir de POM (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006). En étudiant les jets de CN dans la comète Halley, Klavetter et A'Hearn (1994) ont mis en évidence qu'ils étaient corrélés à la fraction réfractaire de la coma et non, comme on pouvait le penser, à la fraction volatile.

L'hypothèse des polymères de HCN comme parent potentiel du radical CN a été proposée par Matthews and Ludicky (1986). Ces auteurs se sont basés sur les résultats de l'étude de la comète Halley grâce aux sondes Giotto et Véga qui indiquent que les grains de la queue de poussières sont notamment constitués d'une phase organique complexe qui pourrait suggérer la présence de polymères (Kissel & Krueger, 1987). Huebner et al (1989) ont aussi

proposé les polymères de HCN pour expliquer la source distribuée de CN. De plus, des expériences en laboratoire ont montré que l'irradiation d'acide cyanhydrique à très basse température (environ 10 K) mène à la formation de polymères de HCN (Gerakines et al., 2004). HCN étant présent dans les glaces du noyau cométaire, il n'est donc pas exclu qu'il puisse s'y être en partie polymérisé sous l'action des rayonnements solaires et cosmiques.

5.2.2. Microanalyse élémentaire

Une microanalyse élémentaire de l'échantillon a été effectuée à l'I.C.S.N. (Institut de Chimie des Substances Naturelles) à Gif sur Yvette. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19 . Ces analyses montrent que le rapport azote sur carbone est très proche de 1 et donc que l'échantillon est constitué de presque autant d'atomes de carbone que d'atomes d'azote.

	Fraction massique (%)	Fraction élémentaire
C	42.68±0.01	1
H	3.47±0.12	0,98
N	49.34±0.04	0.99
O	4.69±0.03	0.08

Tableau 19 : Résultat de la microanalyse élémentaire de l'échantillon de polymère de HCN

5.2.3 Résultats de l'analyse en TOF-SIMS des polymères de HCN

La méthodologie présentée dans la partie précédente est appliquée pour l'analyse des spectres des polymères de HCN. Dans un premier volet, les résultats pour les spectres d'ions positifs seront exposés. Puis, cette méthode sera appliquée aux spectres d'ions négatifs.

5.2.3.a Spectre dans le mode positif de l'instrument

La Figure 76 présente les spectres en mode positif de l'échantillon des polymères de HCN étudié et celui du « blanc » associé. La majorité des signatures spectrales se situent entre 1 et 150 Da. Le pic prépondérant de l'échantillon se situe à $m/z = 43.06$ Da/q.

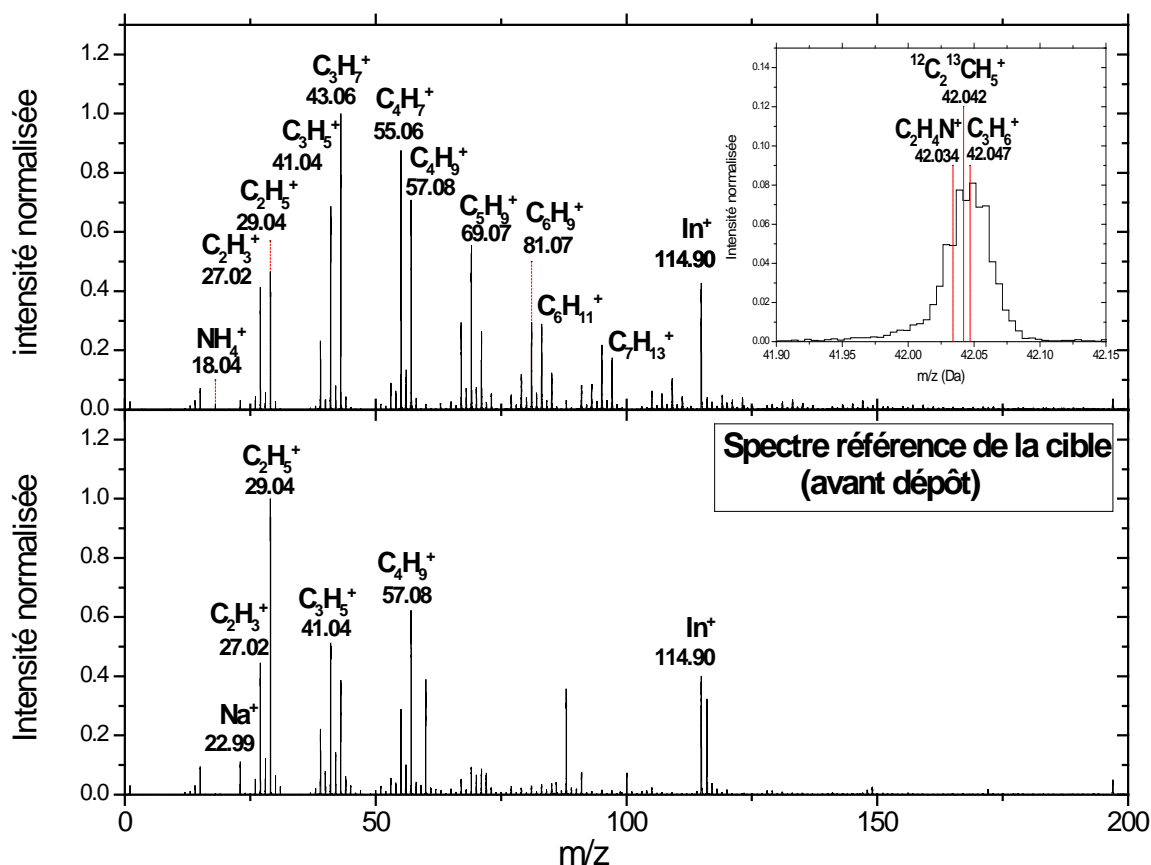


Figure 76 : Spectres d'ions positifs des polymères de HCN et du « blanc » associé. Le nombre de coups a été normalisé à celui du pic prépondérant soit à $m/z = 43,06$ Da/q pour le spectre de l'échantillon et à $m/z = 29,04$ Da/q pour le spectre du blanc. Leurs intensités respectives avant normalisation étaient de 13861 et de 4850 coups. Leurs durées d'acquisition respectives étaient de 43 et 10 minutes.

(i) La première étape consiste à repérer tous les pics ayant des intensités significatives par rapport au spectre « blanc » et de mesurer leurs centroïdes. Les contaminants détectés sur la cible, avant dépôt de l'échantillon, sont ceux habituellement trouvés dans le mode positif, c'est-à-dire des fragments liés à des ions de type C_xH_y et du sodium (Figure 76).

(ii) La seconde étape consiste à déterminer à quelle famille chimique appartient cet échantillon. La Figure 77 représente le rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du pic à la masse 28 pour les différentes familles de composés étudiés ainsi que le positionnement des polymères vis-à-vis de ces résultats. Cette figure montre que l'échantillon analysé semblerait appartenir à la famille CHO.

A première vue, ce résultat est plutôt inattendu compte tenu des résultats obtenus avec la microanalyse élémentaire. En effet, celle-ci montre qu'il y a presque autant d'atomes de carbone que d'hydrogène et que les atomes d'oxygène sont environ dix fois moins abondants que les deux premiers. Donc en premier lieu, on s'attendrait plus à ce que les polymères de HCN appartiennent à la famille CHN. Néanmoins, il faut ne pas oublier que le taux d'ionisation de chacune des molécules constituant les polymères de HCN peut varier très largement. Il est donc possible que certains composés bien que présent de manière prédominante dans l'échantillon, ne présente pas dans le spectre des signatures importantes. De plus, le TOF-SIMS est une analyse de surface donc la globalité de l'échantillon n'est pas analysée.

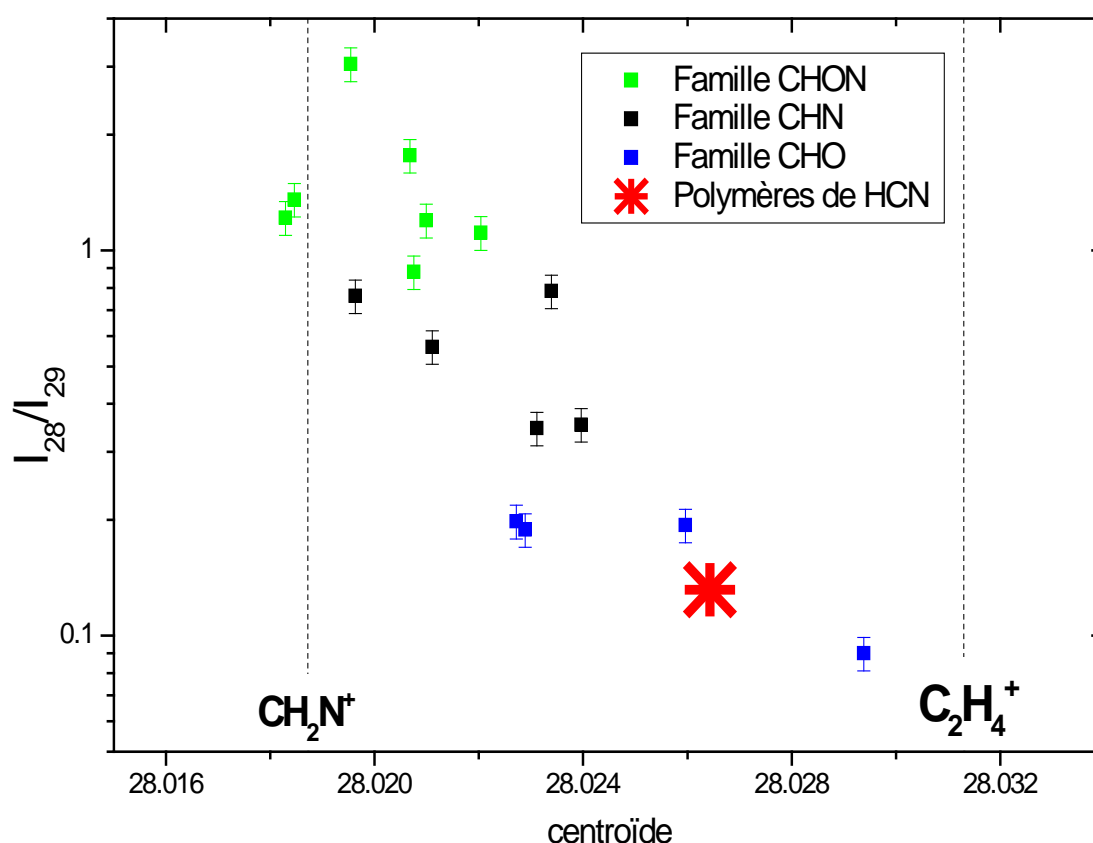


Figure 77 : rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. Les carrés verts représentent les résultats obtenus pour la famille CHON, en noir est représenté la famille CHN et en vert la famille CHON. Les polymères de HCN sont représentés par la croix rouge.

(iii) Bien que les polymères de HCN ne soient pas des polymères au sens strict du terme, comme mentionné précédemment, il peut être intéressant d'étudier ce composé à l'aide du

programme présenté au chapitre 3 (§3.4.2), permettant de mettre en évidence des motifs particuliers dans le spectre de masse. En effet, il pourrait nous permettre de caractériser les fragmentations les plus fréquentes que subit l'échantillon sous l'effet du bombardement des ions indium et nous donnerait sans doute un peu plus d'informations sur la nature chimique des composés qui le constituent.

La Figure 78 présente les résultats obtenus à partir de ce programme. Cet histogramme correspond à la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics. L'intervalle entre chaque différence de masse est 0.005 Da/q.

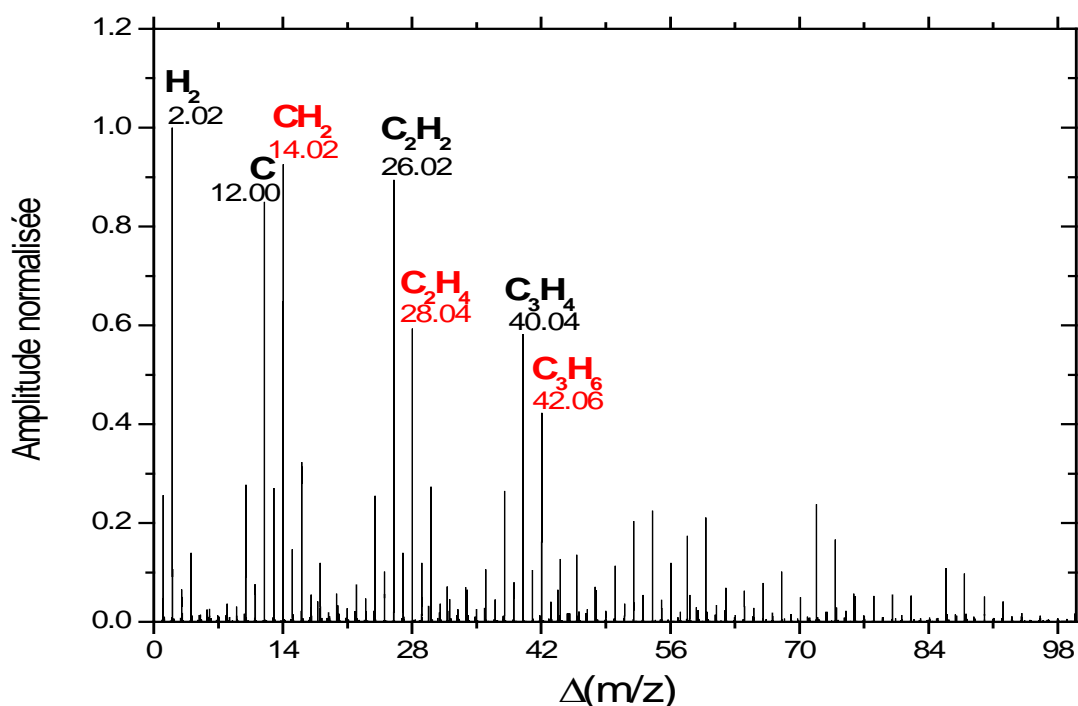


Figure 78: Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour l'échantillon de polymère de HCN. La figure est normalisée à l'amplitude du pic centré à $\Delta(m/z) = 2.02$.

Cet histogramme est constitué de signatures jusqu'à 150 Da/q. Le pic avec l'amplitude la plus importante se situe entre $\Delta(m/z) = 2.015$ Da/q et $\Delta(m/z) = 2.020$ Da/q. Celui-ci peut correspondre à la perte de deux fragments différents : H₂ ($m/z = 2.016$ Da/q) ou à l'atome de deutérium ($m/z = 2.014$ Da/q). Néanmoins, il est peu probable qu'il soit associé au

deutérium compte tenu de l'abondance de ce dernier. L'échantillon a donc tendance, sous l'effet du bombardement d'ions primaires d'indium, à produire des fragments ayant une différence de masse 2, pouvant correspondre à deux atomes d'hydrogène.

La présence de pics séparés de 14 Da/q est aussi observée. Afin de déterminer s'il s'agit plutôt d'une perte d'un atome d'azote ou d'un groupement CH_2 , la Figure 79 représente des zooms des pics majeurs présents dans l'histogramme, ainsi que toutes les molécules ou atomes qui pourraient être associés à ces différents pics. Il semblerait d'après cette figure que l'échantillon aurait plutôt tendance à perdre un groupement CH_2 , qu'un atome d'azote. Ainsi les pics à $\Delta(m/z) = 12, 26$ et 40 Da/q sont associés à C , C_2H_2 et C_3H_4 et ceux localisés à $\Delta(m/z) = 14, 28$ et 42 Da/q sont associés respectivement à CH_2 , C_2H_4 et C_3H_6 .

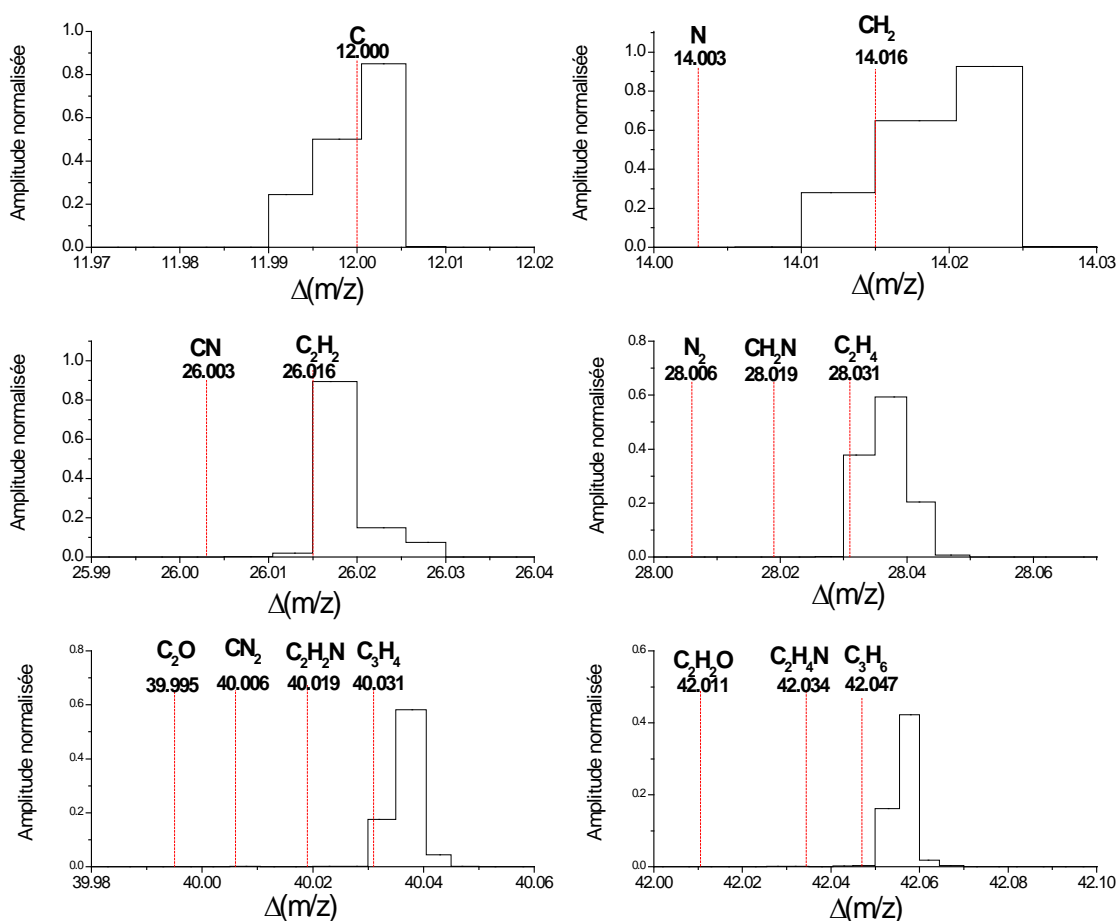


Figure 79 : Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse pour l'échantillon de polymère de HCN A) entre $\Delta(m/z) = 11.97$ et 12.02 Da/q, B) entre $\Delta(m/z) = 14.00$ et 14.03 Da/q C) entre $\Delta(m/z) = 25.99$ et 26.04 Da/q, D) entre $\Delta(m/z) = 28.00$ et 28.07 Da/q, E) entre $\Delta(m/z) = 39.98$ et 40.06 Da/q et F) entre $\Delta(m/z) = 42.00$ et 42.10 Da/q

Sur la Figure 79, on peut observer que la masse de C_3H_6 se trouve juste à côté de la signature de l'histogramme. Celle-ci est comprise entre $\Delta(m/z) = 42.050$ Da/q et $\Delta(m/z) = 42.065$ Da/q alors que le pic de C_3H_6 se trouverait à $m/z = 42.047$ Da/q. Néanmoins, compte tenu de la faible différence en masse (0.003 Da/q), c'est le composé qui semble le plus cohérent pour expliquer la présence de ce pic.

Il semblerait donc que l'ionisation des polymères de HCN produise des ions dont les écarts en masse prédominants ($\Delta(m/z)=14$, perte de CH_2) correspondent à des composés du type C_xH_y .

Je me suis également intéressée à la différence en masse $\Delta(m/z)=27$. En effet, elle pourrait correspondre à la perte d'un groupement HCN, ce qui serait intéressant d'observer pour l'analyse d'un échantillon de polymères de HCN. Comme le montre la Figure 80, l'échantillon aurait plutôt tendance à perdre un groupement C_2H_3 , qu'un groupement HCN. Encore une fois Il semblerait donc que l'ionisation des polymères de HCN produise des ions dont les écarts correspondent à des composés du type C_xH_y .

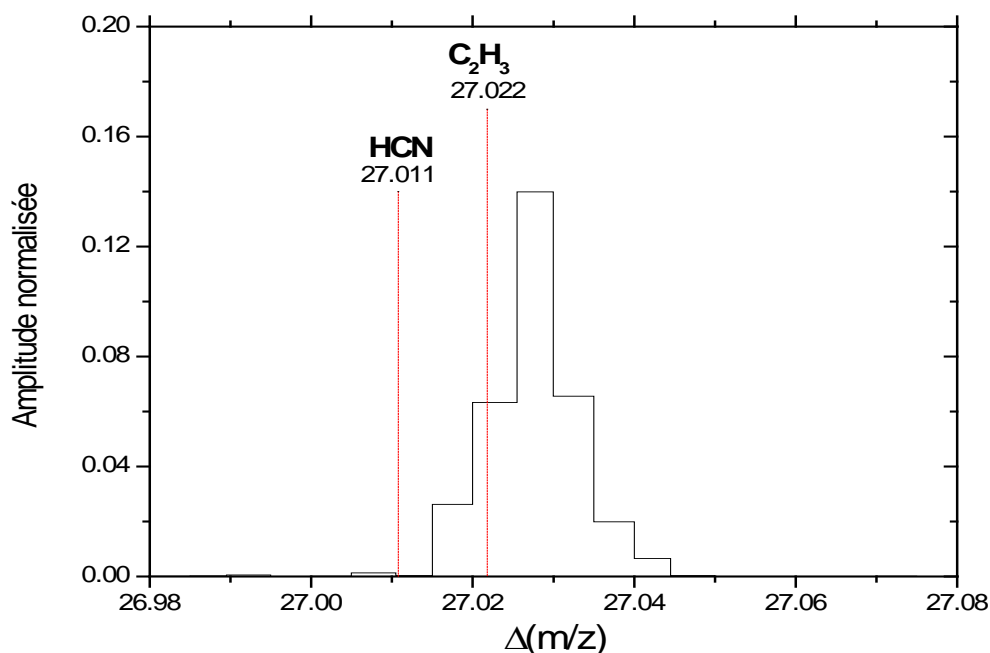


Figure 80 : Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse pour l'échantillon de polymère de HCN entre $\Delta(m/z) = 26.98$ Da/q et $\Delta(m/z) = 27.08$ Da/q

iv) La quatrième étape de la procédure décrite au paragraphe 5.1, préconise de rechercher dans le spectre de masse, la présence d'ions pseudo-moléculaires mis en évidence par des pics ayant des écarts en masse caractéristiques. Mais aucune signature de ce type n'a été détectée. Aucun enchaînement de motifs comme, par exemple, avec la masse d'un polyaminomalononitrile (81 Da/q), ou la masse HCN (27 Da/q) n'est retrouvé dans ce spectre de masse. L'analyse TOF-SIMS de polymère de HCN n'est donc pas chose aisée dans le mode positif. Nous avons essayé néanmoins d'interpréter l'ensemble des pics de la composante organique.

L'attribution de formules brutes aux différents pics présents dans le spectre a mené à l'identification d'ions de type C_xH_y comme les ions suivants $C_2H_3^+$, ($m/z = 27.02$ Da/q), $C_3H_5^+$ ($m/z = 41.04$ Da/q), $C_4H_7^+$ ($m/z = 55.06$ Da/q) ou encore $C_5H_9^+$ ($m/z = 69.07$ Da/q). Ces signatures ont les intensités les plus importantes dans le spectre de masse d'ions positifs. Certains de ces composés sont également présents dans le spectre de référence de la cible. Néanmoins leurs distributions et leurs intensités sont clairement différentes vis-à-vis du spectre de masse des polymères de HCN (Figure 76). Il n'y a pas de doute sur l'origine de ces pics. Ils proviennent réellement de la fragmentation de l'échantillon.

Seul le pic à $m/z = 18.035$ Da/q associé à l'ion NH_4^+ indique de manière non équivoque la présence de composés azotés. Ceci est encore une fois surprenant. En effet, l'échantillon est issu de la polymérisation de l'acide cyanhydrique, on s'attendrait donc à détecter de nombreux pics liés à des ions azotés.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'au-delà de 40 Da/q pour les signatures non majoritaires du spectre, l'association d'une formule brute à pic est difficile compte tenu de la forme des pics et de la résolution en masse de l'instrument. En effet, avec la seule résolution de l'instrument, il peut être difficile après 40 Da/q, pour ces pics, de distinguer les composés constitués de carbone et d'hydrogène (C_xH_y), des composés constitués de carbone, d'hydrogène et d'azote ($C_xH_yN_z$). L'écart en masse entre deux composés appartenant à ces deux types de famille peut être insuffisant pour permettre de résoudre leurs signatures respectives. De ce fait, il est difficile d'exclure de manière définitive la présence d'une des deux espèces pour les pics de faible intensité après 40 Da/q.

Conclusion

L'analyse des polymères de HCN par l'instrument d'Orléans mènent à deux résultats différents : selon les marqueurs spécifiques cet échantillon ferait partie de la famille CHO, le programme mettant en évidence les motifs de répétition et l'interprétation de l'ensemble du spectre suggère plutôt que les polymères de HCN sont constitués de molécules qui sous l'effet du bombardement d'ions primaires forment des ions de type C_xH_y . Il semblerait donc que les molécules appartenant à la composante azotée de l'échantillon, dont on s'attendait, de prime abord, à observer de nombreuses signatures importantes dans le spectre de masse, aient un taux d'ionisation faible comparée aux autres molécules de l'échantillon de polymère de HCN.

5.2.3.b Spectre de masse dans le mode négatif de l'instrument

La même procédure est maintenant appliquée pour les spectres de masse d'ions négatifs.

La Figure 81 présente les spectres de masse d'ions négatifs des polymères de HCN étudiés et celui du « blanc » associé. La majorité des signatures spectrales se situent entre 1 et 150 Da/q. Le pic prépondérant se situe à $m/z = 1,008$ Da/q pour les deux spectres de masse.

(i) Les signatures des contaminants présents sur le spectre du blanc sont les signatures classiquement retrouvées pour les spectres d'ions négatifs comme les isotopes du chlore à $m/z = 34,97$ et $m/z = 36,95$ Da/q ou encore les pics relatifs aux ions CN^- , CH^- , SO_3^- et HSO_4^- .

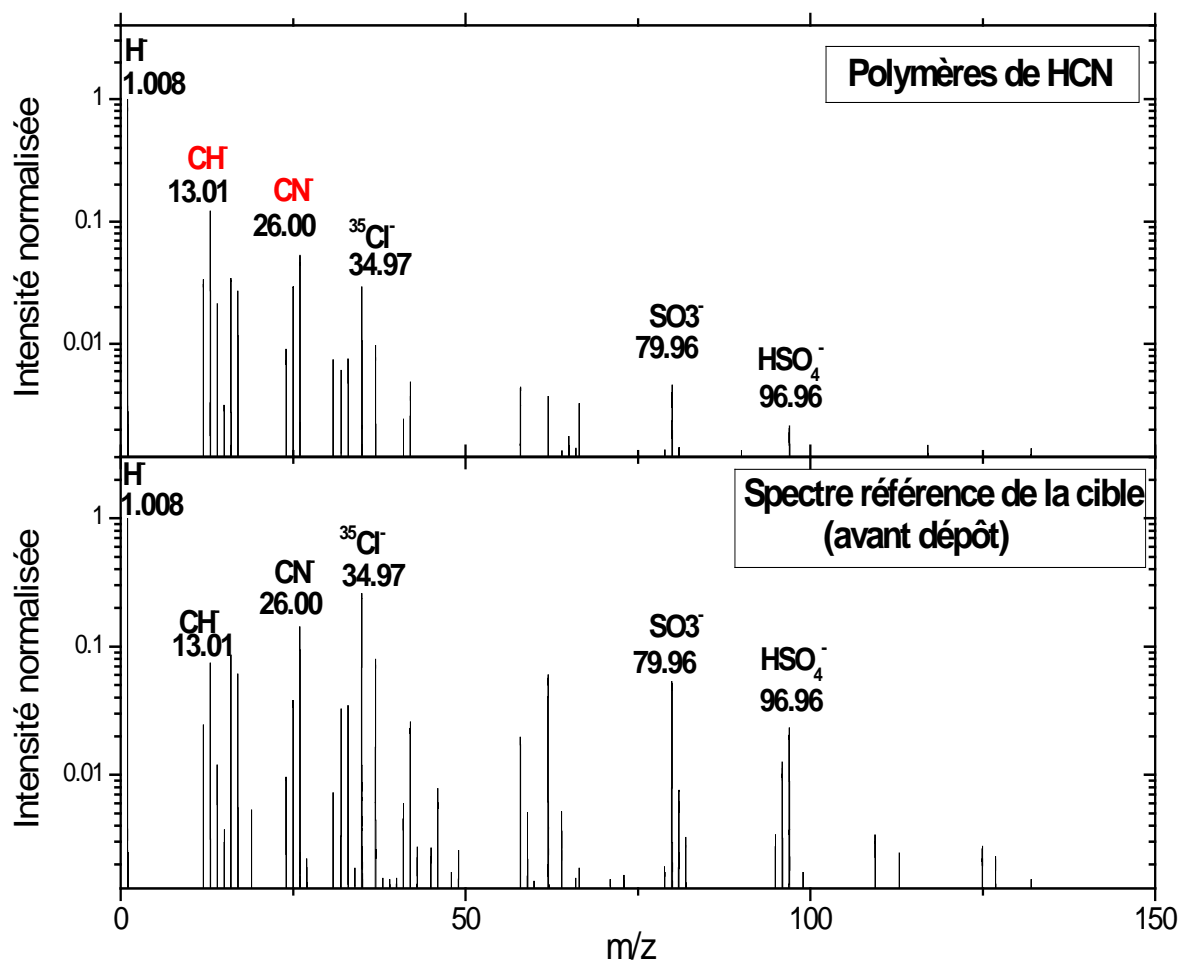


Figure 81: Spectres en mode négatif d'un polymère de HCN synthétisés et de son « blanc » associé. Le nombre de coups est normalisé à celui du pic à $m/z=1.008$ Da/q. Avant normalisation leurs intensités respectives étaient de 32673 et 22873 coups. Leur durée d'acquisition respective est de 12 et 11 minutes. L'axe des ordonnées est représenté avec une échelle logarithmique (base de 10).

(ii) Comme présenté dans le chapitre 4, il semblerait que le rapport des intensités des pics associés aux ions CN^- et O^- permette de séparer la famille CHN, des familles CHON et CHO. Le rapport $I_{\text{CN}}/I_{\text{O}}$ pour les spectres de masses d'ions négatifs de l'échantillon de polymères de HCN analysé a donc été mesuré. Ce rapport est égal à $1,69 \pm 0,16$. D'après les résultats obtenus dans le chapitre 4, on peut en déduire que les polymères de HCN étudiés sont composés de molécules constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote.

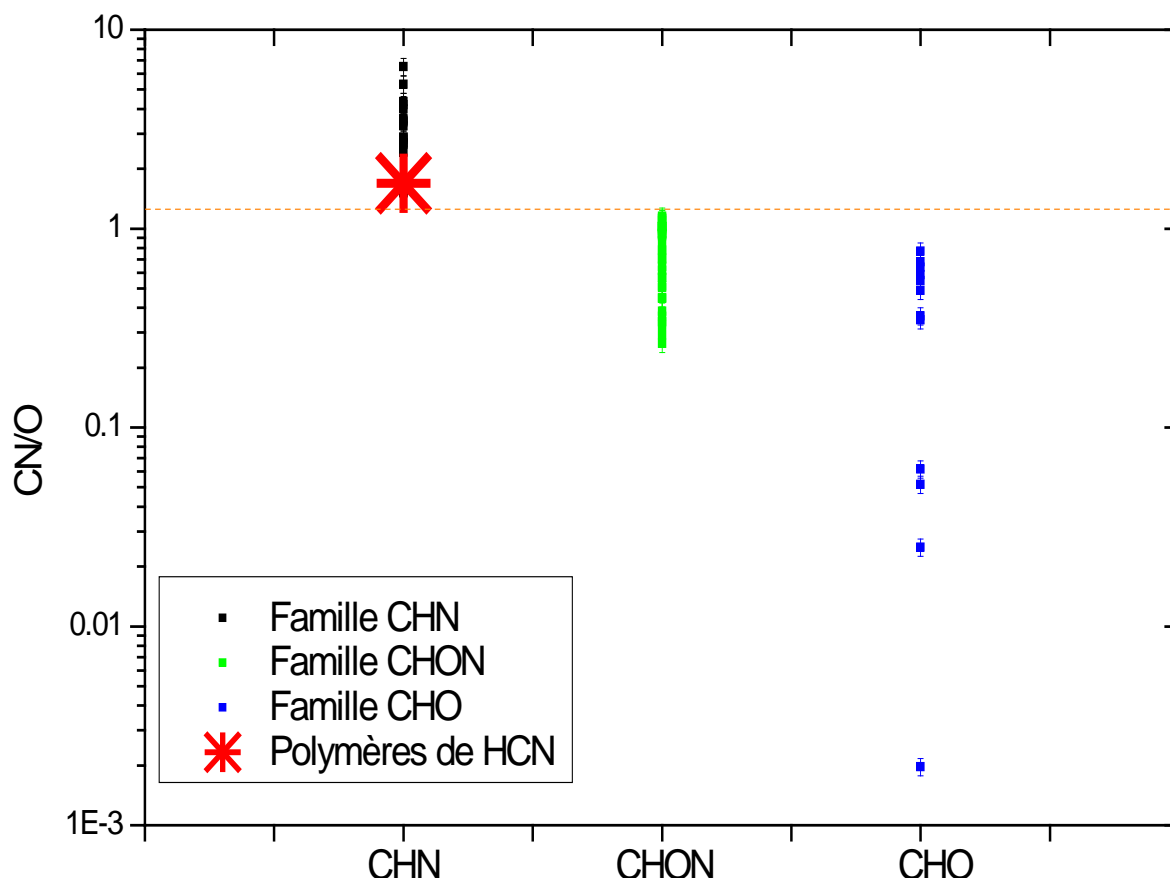


Figure 82: rapport des intensités des pics liés aux ions CN^- et O^- pour les différentes familles de composés étudiés au chapitre 4. Les carrés noirs représentent les composés appartenant à la famille CHN, les verts à la famille CHON et les bleus à la famille CHO. La croix rouge correspond au résultat pour les polymères de HCN.

(iii) Le programme recherchant les motifs de répétition n'est pas utilisé dans le mode négatif de l'instrument compte tenu du nombre limité de signatures relatives spécifiques à l'échantillon analysé dans ce mode de fonctionnement de l'instrument.

(iv) La recherche d'écarts spécifiques menant à l'identification d'ions pseudo-moléculaires n'a pas conduit à la détection de tels types de signatures. Nous avons donc interprété directement l'ensemble des signatures reliées à l'échantillon.

La Figure 81 présente le spectre de masse en mode négatif du polymère de HCN analysé et celui du « blanc » associé. Le pic prépondérant est celui de l'hydrogène à $m/z = 1,008 \text{ Da/q}$. Le second pic ayant le nombre de coups le plus important se situe à $m/z = 13.006 \text{ Da/q}$. Il est associé à l'ion CH^- . Ce pic est également présent dans le spectre du blanc mais sa forte intensité peut être associée à l'échantillon. En effet, en comparant son intensité relative

dans le spectre du blanc et dans le spectre de l'échantillon en prenant comme référence le pic de chlore, pic associé clairement à de la contamination, on remarque un fort enrichissement en CH^- dans le spectre de l'échantillon.

Parmi tous les spectres d'ions négatifs de composés purs mesurés au cours de ces travaux, c'est la deuxième fois que cet ion est le pic majoritaire, après celui de l'hydrogène. Le même cas a également été observé pour l'acide stéarique, molécule constituée d'une longue chaîne aliphatique de 18 atomes de carbone. Ceci pourrait confirmer la présence d'hydrocarbures dans l'échantillon analysé. La signature associée à l'ion cyanure (CN^-) à $m/z = 26.00 \text{ Da/q}$ est tout de même observée. On peut également l'associer à l'échantillon en comparant les rapports d'intensité relative de ce pic avec celui associé au chlore entre le spectre de l'échantillon et du blanc. La présence de cet ion suggérerait aussi la présence de composés azotés.

Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon

Le Tableau 20 présente les principaux résultats obtenus lors de l'interprétation des spectres de masse d'ions positifs et négatifs des polymères de HCN.

	Mode de l'instrument	
	positif	négatif
Famille	CHO	CHN
Motif de répétition	CH_2	
Molécule identifiée	aucune	

Tableau 20 : Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon

5.2.4 Comparaison avec la technique Orbitrap

Cet échantillon a aussi été analysé à l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) par un LTQ-Orbitrap, un instrument de spectrométrie de masse équipé d'un analyseur en masse de type Orbitrap (Thermo Fischer Scientific) dont la résolution en masse ($m/\Delta m$) est supérieure à 10^5 jusqu'à 400 Da. Il est donc intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec cet instrument. Ce travail avec l'instrument Orbitrap a été mené dans le cadre de la thèse de J.-Y. Bonnet, doctorant à l'IPAG.

5.2.4.a Différences entre les deux analyses

Les caractéristiques du spectromètre de masse localisé à Grenoble, ainsi que la procédure d'analyse des polymères de HCN employée ont été décrites dans Bonnet et al. (soumis) et Vuitton et al. (2010).

Les différences entre les instruments grenoblois et orléanais ne se résument pas uniquement au type d'analyseur employé et à leur résolution en masse. Pour que notre comparaison ait un sens, il est important de les connaître. Une description succincte en sera donnée ci-dessous.

Dans un premier temps, il faut noter que le mode d'ionisation de l'échantillon est différent pour ces deux instruments. En effet, pour l'instrument de Grenoble, il s'agit d'une ionisation par électrospray (cf. chapitre 2 §2.1.1.a) alors que pour celui d'Orléans, il s'agit d'une ionisation par bombardement d'ions primaires de métal liquide sur l'échantillon (cf. chapitre 2 §2.1.1.a). L'ionisation par électrospray nécessite que l'échantillon soit en phase liquide. Les polymères de HCN ont donc été solubilisés dans du méthanol. Les polymères de HCN n'étant pas totalement solubles dans ce solvant, une partie de l'échantillon n'est donc pas analysée par l'instrument. Dans le méthanol, tous les composés polaires¹⁸ et protiques¹⁹ sont dissous et se trouvent dans l'échantillon liquide analysé alors que les composés apolaires et aprotiques eux restent sous forme solide et ne sont donc pas analysés par l'instrument. La méthode TOF-SIMS ne nécessite aucun traitement préalable des échantillons. Les polymères de HCN étudiés ont donc été utilisés brut. La totalité de l'échantillon a été analysée.

De plus, l'électrospray est généralement utilisé pour étudier des molécules de haut poids moléculaire et multichargées comme les peptides. L'utilisation d'un électrospray confère un caractère plus doux à cette méthode en fragmentant moins les molécules analysées. La méthode TOF-SIMS utilisant un bombardement en mode statique reste une méthode relativement douce mais elle fragmente beaucoup plus les échantillons que ne le fait un électrospray.

¹⁸ Composés constitués d'atomes qui présentent des différences d'électronégativité importante

¹⁹ Composés susceptibles de libérer un proton

De plus la gamme de masse de travail des deux instruments est différente pour ces deux études. Elle est comprise entre 1 et 600 Da/q²⁰ pour les spectres de masse mesurés avec l'instrument d'Orléans alors que celle des spectres de masses mesurés à Grenoble est comprise entre 50 et 1000 Da/q. L'instrument LTQ-Orbitrap permet donc d'identifier des molécules de plus haut poids moléculaire que celui d'Orléans mais il ne donne aucune information pour les composés dont la masse est inférieure à 50 Da/q.

5.2.4.b Caractérisation des polymères de HCN avec Orbitrap

Dans cette partie sont reportées les principales signatures détectées par l'instrument Orbitrap dans les modes positif et négatif. Tous les résultats de cette analyse sont présentés dans Bonnet et al. (submitted) et Vuitton et al. (2010). Comme pour la technique TOF SIMS, le LTQ-Orbitrap équipé d'un électrospray possède aussi deux modes de fonctionnement, l'un positif et l'autre négatif.

Le spectre de masse d'ions positifs des polymères de HCN mesuré par Bonnet et al. (soumis) et Vuitton et al (2010) a mis en évidence la présence de plus de 1700 ions pseudo-moléculaires entre 55.292 Da/q ($C_2H_3N_2^+$) et 996.3792 Da/q ($C_{37}H_{34}N_{37}^+$). Pour, le spectre en mode positif, les pics les plus intenses se situent en dessous de 400 Da/q. 243 familles de composés ont été identifiées parmi ces pics. Les 22 familles de composés les plus intenses détectés dans le spectre de masse en mode positif sont listées dans le Tableau 21. L'une d'entre elles est la famille associée à la répétition du motif HCN (famille (HCN)_x). Des signatures entre les ratios m/z de 55.0296 Da/q, relié à $(HCN)_2H^+$, et de 892.3674 Da/q, lié à $(HCN)^{33}H^+$, sont détectées. Tous les composés faisant partie d'une même famille sont séparés d'une différence de masse de 27 Da/q (masse de l'acide cyanhydrique). Des hydrocarbures sont aussi détectés.

Le spectre en mode négatif est constitué de signatures comprises entre les rapports m/z de 53.0150 Da/q ($C_2HN_2^-$) et de 601.2905 Da/q ($C_{22}H_{29}N_{22}^-$). Plus de 325 molécules différentes ont été détectées. Les mêmes familles de composés ont aussi été identifiées dans le mode négatif de l'instrument.

²⁰ La gamme de masse de l'instrument d'Orléans peut être augmentée, mais de manière générale, tous les spectres acquis l'ont été entre 1 et 600 Da.

Famille	Nombre de membre dans la famille	Ion le plus intense de la famille	X pour l'ion le plus intense de la famille
(HCN) _x	35	C ₉ H ₁₀ N ₉ ⁺ m/z=244.1055	9
(HCN) _x CH ₂	13	C ₇ H ₉ N ₆ ⁺ m/z=177.0885	6
(HCN) _x C ₂ H ₂	9	C ₈ H ₉ N ₆ ⁺ m/z=189.0885	6
(HCN) _x CN ₂	28	C ₁₁ H ₁₁ N ₁₂ ⁺ m/z=311.1226	10
(HCN) _x C ₂ N ₂	31	C ₁₄ H ₁₃ N ₁₄ ⁺ m/z=377.1441	12
(HCN) _x C	31	C ₁₁ H ₁₁ N ₁₀ ⁺ m/z=283.1166	10
(HCN) _x C ₂	11	C ₁₃ H ₁₂ N ₁₁ ⁺ m/z=322.1272	11
(HCN) _x C ₃	3	C ₉ H ₇ N ₆ ⁺ m/z=199.0730	6
(HCN) _x C ₃ N ₂	29	C ₆ H ₁₁ N ₁₈ ⁺ m/z=335.1405	6
(HCN) _x C ₄ N ₂	8	C ₈ H ₅ N ₆ ⁺ m/z=185.0573	4
(HCN) _x C ₅ N ₂	3	C ₃₁ H ₂₇ N ₂₈ ⁺ m/z=791.2963	26
(HCN) _x C ₄ N ₄	28	C ₁₅ H ₁₂ N ₁₅ ⁺ m/z=402.1390	11
(HCN) _x C ₅ N ₄	24	C ₁₅ H ₁₁ N ₁₄ ⁺ m/z=387.1283	10
(HCN) _x C ₆ N ₄	12	C ₂₂ H ₁₇ N ₂₀ ⁺ m/z=561.1911	16
(HCN) _x C ₇ N ₄	7	C ₂₆ H ₂₀ N ₂₃ ⁺ m/z=654.2240	19
(HCN) _x H ₂	30	C ₆ H ₇ N ₆ ⁺ m/z=165.0883	6
(HCN) _x H ₄	13	C ₆ H ₁₁ N ₆ ⁺ m/z=167.1042	6
(HCN) _x NH	30	C ₆ H ₈ N ₇ ⁺ m/z=178.0836	6
(HCN) _x NH ₃	24	C ₈ H ₁₂ N ₉ ⁺ m/z=234.1211	8
(HCN) _x NH ₅	5	C ₆ H ₁₂ N ₇ ⁺ m/z=182.1149	6
(HCN) _x N ₂ H ₂	15	C ₃ H ₆ N ₅ ⁺ m/z=113.0615	3
(HCN) _x N ₂ H ₄	16	C ₁ H ₆ N ₃ ⁺ m/z=60.0551	1

Tableau 21 : Liste des 22 familles de composés détectés dans l'échantillon de polymères de HCN analysé avec le LTQ-Orbitrap. Ce tableau est tiré de Bonnet et al (soumis)

5.2.4.c Comparaison des résultats obtenus avec les deux techniques de spectrométrie de masse employées

L'analyse des polymères de HCN avec le TOF SIMS d'Orléans, ayant des caractéristiques proches de l'instrument COSIMA, a mené principalement à l'identification d'ions de type C_xH_y. La composante azotée de ces spectres de masse est difficilement identifiable compte tenu de la résolution en masse de l'instrument. Néanmoins, on retrouve tout de même la présence des ions NH₄⁺ dans le mode positif de l'instrument et de l'ion CN⁻ dans le mode négatif.

L'analyse des polymères de HCN avec l'instrument commercial LTQ-Orbitrap (Thermo Fischer Scientific) met en évidence un nombre beaucoup plus important de composés et dont la nature chimique est différente. En effet, de nombreux composés azotés sont détectés de manière non équivoque grâce à la résolution en masse de l'instrument. Des distributions de

pics périodiques ont aussi été détectées, témoignant de motifs de répétition constituant typiquement un polymère.

Les résultats obtenus avec le LTQ-Orbitrap semblent plus en adéquation avec ce que l'on attendait de l'analyse des polymères de HCN, et en particulier ils sont concordants avec les spectres infrarouges et les analyses élémentaires réalisés préalablement. Les résultats obtenus avec l'instrument d'Orléans sont, quant à eux, beaucoup plus inattendus. Ces résultats pourraient s'expliquer par le faible taux d'ionisation des composés azotés ou alors par le fait que l'analyse TOF-SIMS est une analyse de surface et que donc la totalité de l'échantillon n'est pas sondée.

5.2.5 Conclusion

Si les polymères de HCN sont présents dans les grains de la comète 67P/CG, leur identification dans les spectres de masse de COSIMA ne va pas être évidente, d'autant plus que cet échantillon présente de nombreuses signatures communes avec un autre composé : l'acide stéarique comme le montre la Figure 83 .

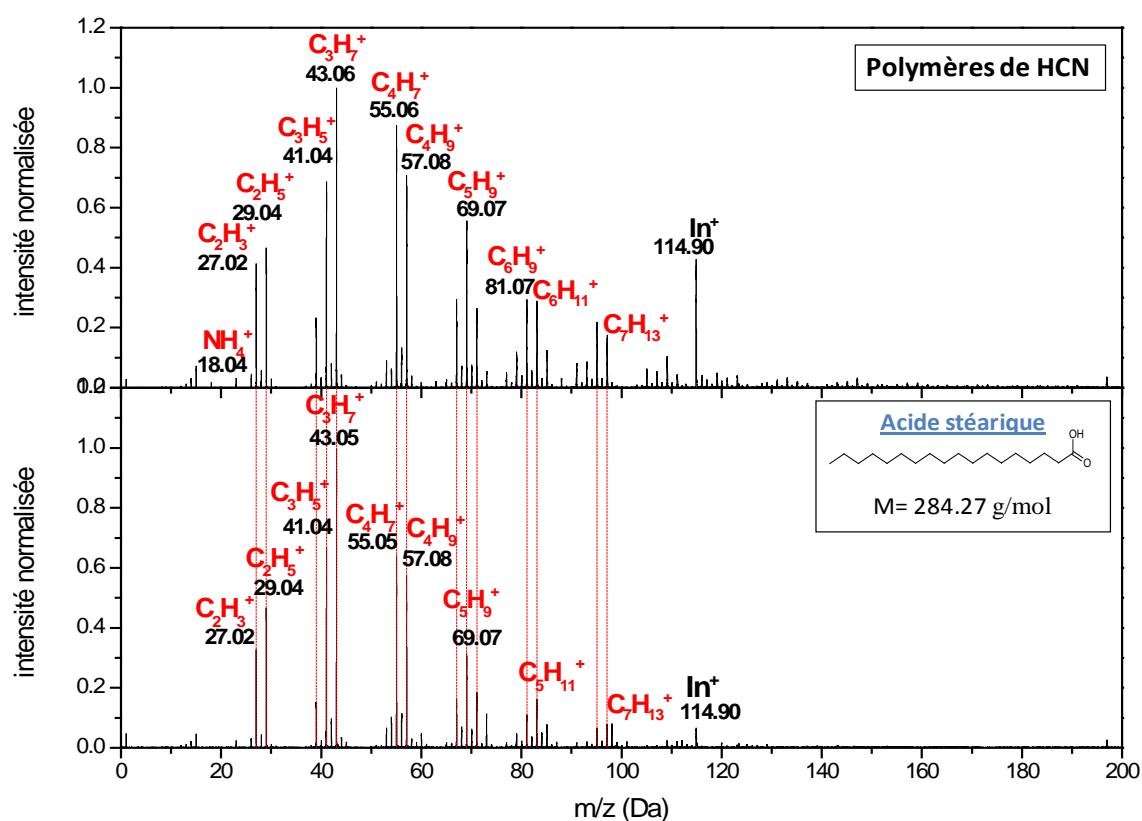


Figure 83 : comparaison des spectres d'ions positifs des polymères de HCN et de l'acide stéarique

5.3 Analyse du résidu organique synthétisé avec OREGOC

Afin d'étudier des échantillons représentatifs et de nous préparer au mieux pour l'interprétation des spectres de masse de COSIMA, des analogues de matériau organique cométaire ont été synthétisés grâce à OREGOC, puis analysés par spectrométrie de masse avec l'instrument d'Orléans. Cette troisième partie en rapporte les résultats d'interprétation des spectres de masse TOF-SIMS obtenus selon la procédure établie au paragraphe 5.1

L'intérêt de ce type d'analyse est présenté dans le chapitre 1 (§1.2.4). Comme nous l'avons également vu au chapitre 1, la matière organique cométaire réfractaire est très mal caractérisée. Au cours des trente dernières années, des expériences de laboratoire visant à synthétiser des analogues de matière organique interstellaire ou cométaire ont été menées afin d'étudier leur nature. Le dispositif expérimental OREGOC, décrit au chapitre 3, permet de réaliser ce type d'expériences. Le mélange initial de glaces photolysées est le suivant $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (10 : 2 : 1).

L'analogue de matière organique synthétisé est ensuite transféré sur une cible en or en frottant la cible en CSI sur laquelle le dépôt a été réalisé avec la cible en or qui sert pour l'analyse TOF-SIMS.

5.3.1 Spectre de masse d'ions positifs

La Figure 88 présente le spectre de masse d'ions positifs du résidu synthétisé par OREGOC entre 1 et 200 Da/q. Le pic prépondérant est associé à l'ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ à $m/z = 42.03$ Da/q.

(i) les signatures caractéristiques de contamination présentées dans le paragraphe §4.1.2.a (chapitre 4) sont notables dans le spectre « blanc » de la cible. On retrouve donc dans ce spectre de masse des pics associés à des cations de type C_xH_y comme C_2H_5^+ ou encore C_4H_9^+

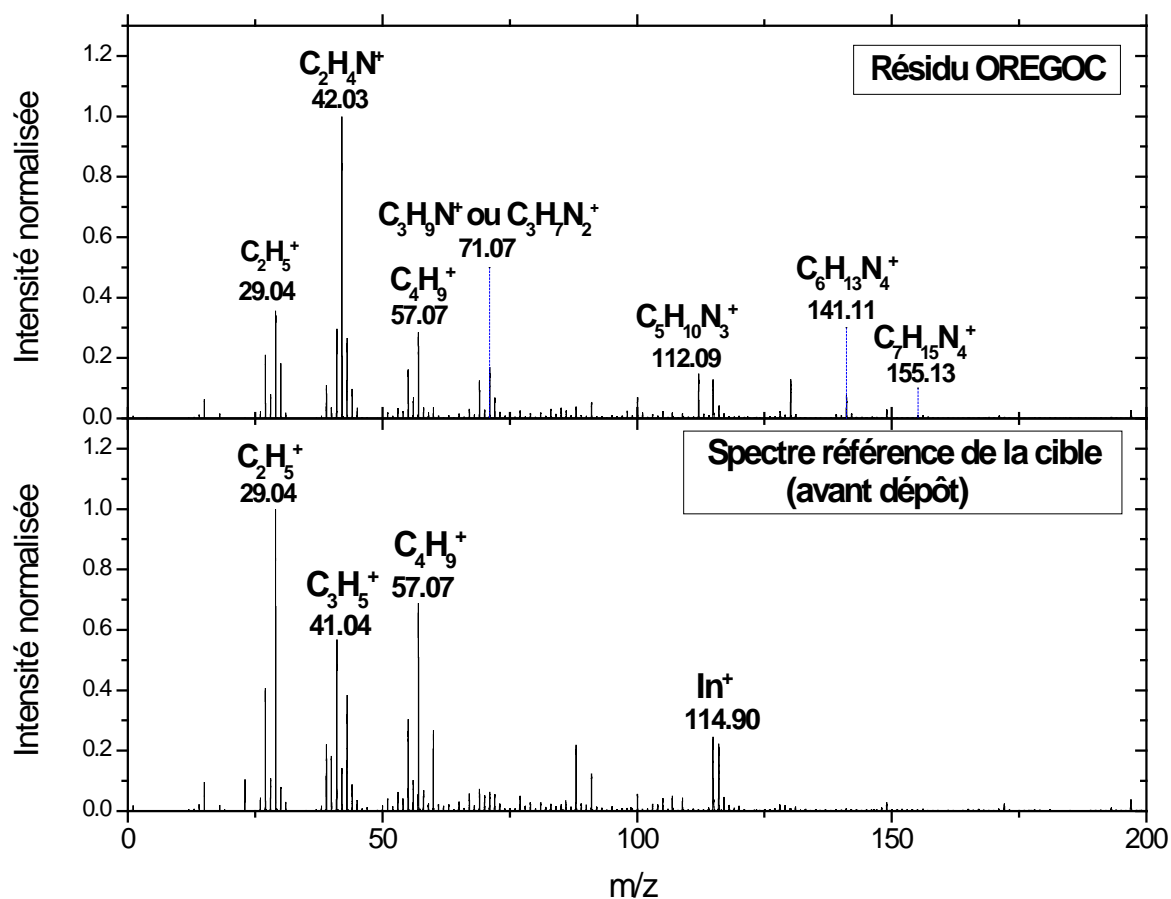


Figure 84: Spectre de masse d'ions positifs du résidu organique synthétisé grâce à OREGOC ainsi que le spectre référence de la cible associée. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit à $m/z = 42,03$ pour le spectre de l'échantillon et à $m/z = 29,04$ pour le spectre de la cible. Avant normalisation leurs intensités respectives étaient de 84695 et 5727 coups. Leurs durées d'acquisition respectives sont de 43 minutes et de 7 minutes

(ii) La Figure 85 présente le rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. D'après cette figure, le résidu synthétisé avec OREGOC semblerait plutôt appartenir à la famille CHN.

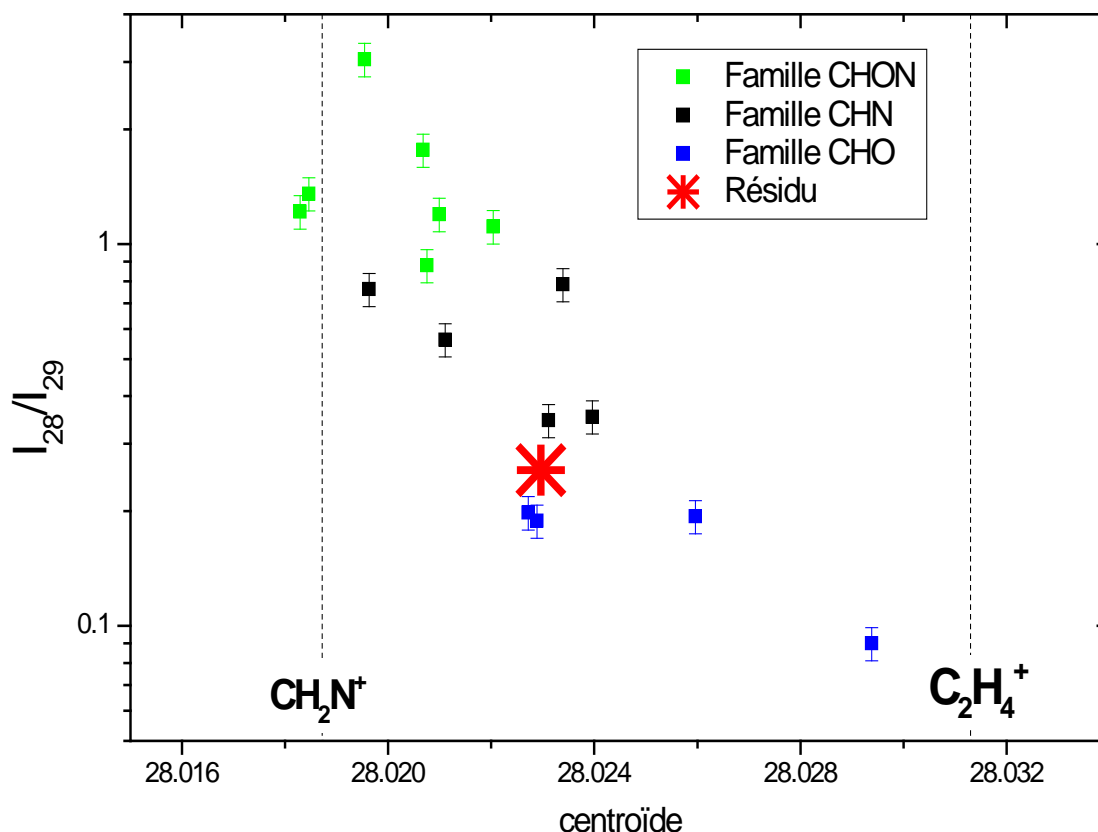


Figure 85 : Rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. Les carrés verts représentent les résultats obtenus pour la famille CHON, en noir est représentée la famille CHN et en vert la famille CHON. Le résidu synthétisé avec OREGOC est représenté par la croix rouge.

(iii) La recherche de structures polymériques n'a mené à la détection d'aucun motif de répétition dans le spectre de masse du résidu. En effet, la Figure 86 ne présente aucune alternance de pic avec un écart régulier. Il semblerait que ce matériau représentatif de la matière organique cométaire ne soit pas constitué de polymères. Le pic prépondérant de cet histogramme est situé entre 0,995 et 1,01 Da/q. Celui-ci pourrait correspondre à la perte d'un atome d'hydrogène. Ce type de fragmentation est très courant pour les composés organiques et ne nous apprend rien de spécifique sur l'échantillon analysé.

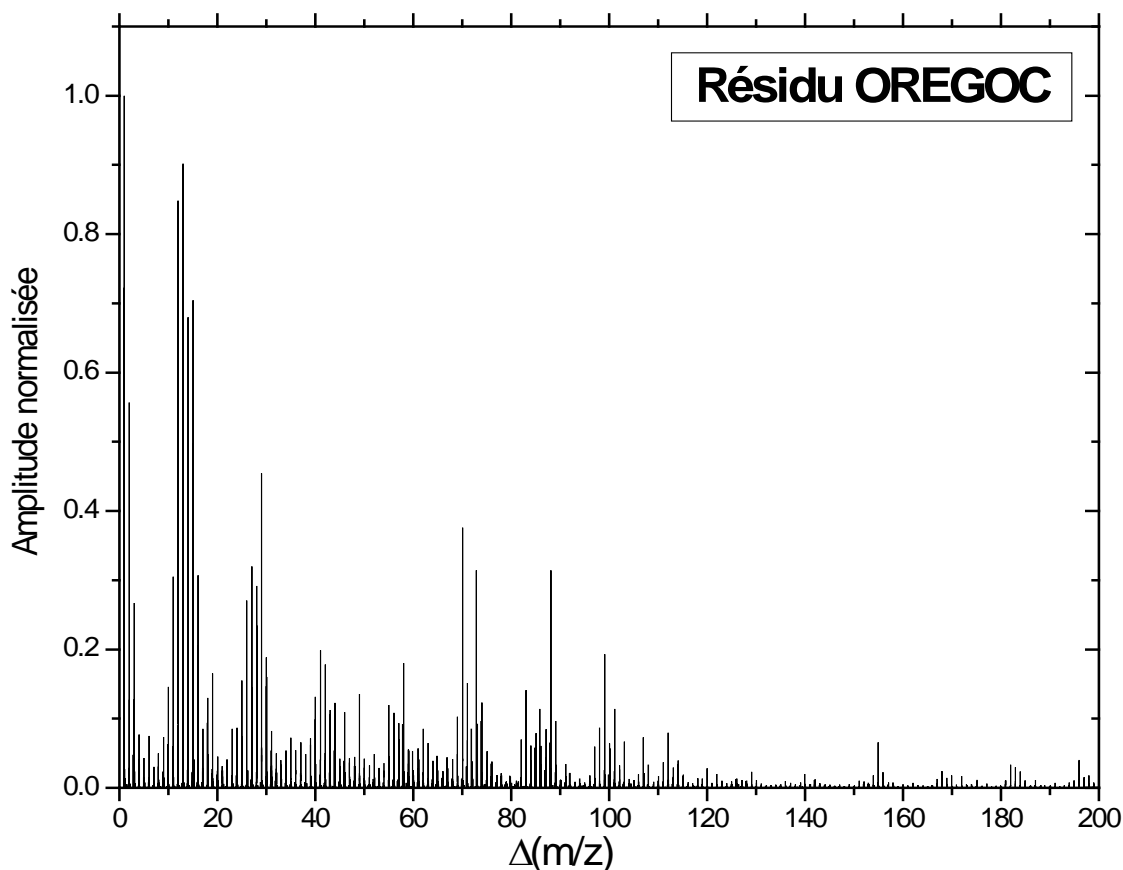


Figure 86: Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour l'échantillon synthétisé avec OREGOC. La figure est normalisée à l'amplitude du pic compris entre $\Delta m/z = 0,995$ et $\Delta m/z = 1,01$.

(iv) La recherche d'écarts en masse spécifiques dans le spectre de masse d'ions positifs du résidu a mis en évidence la présence de deux signatures ayant un écart en masse de 195,96 Da/q. Il s'agit des pics à $m/z = 141,11$ Da/q et à $m/z = 337,07$ Da/q (Figure 87).

En faisant l'hypothèse que le pic à $m/z = 141,11$ Da/q est le pic d'un ion pseudo-moléculaire $[M_1+H]^+$, la signature à $m/z = 337,07$ Da/q correspondrait à l'ion du cluster suivant $[M+Au]^+$.

(v) l'étape suivant consiste à déterminer la formule brute du composé potentiellement présent dans le résidu synthétisé avec OREGOC. La masse de l'ion pseudo-moléculaire étant de 141,11 Da/q, la masse du composé serait donc de 140,102 g/mol.

Compte tenu de la résolution en masse de l'instrument à ce rapport de m/z ($\Delta m = 0.06$ Da/q), cette masse peut être associée à une dizaine de formules brutes comme par exemple

$C_3H_{13}O_3N_3$ ($M = 140,103$ g/mol), $C_5H_{16}O_4$ ($M = 140,105$ g/mol), $C_6H_{12}N_4$ ($M = 140,106$ g/mol), $C_8H_{14}ON$ ($M = 140,107$ g/mol), $C_7H_{12}ON$ ($M = 140,095$ g/mol)....

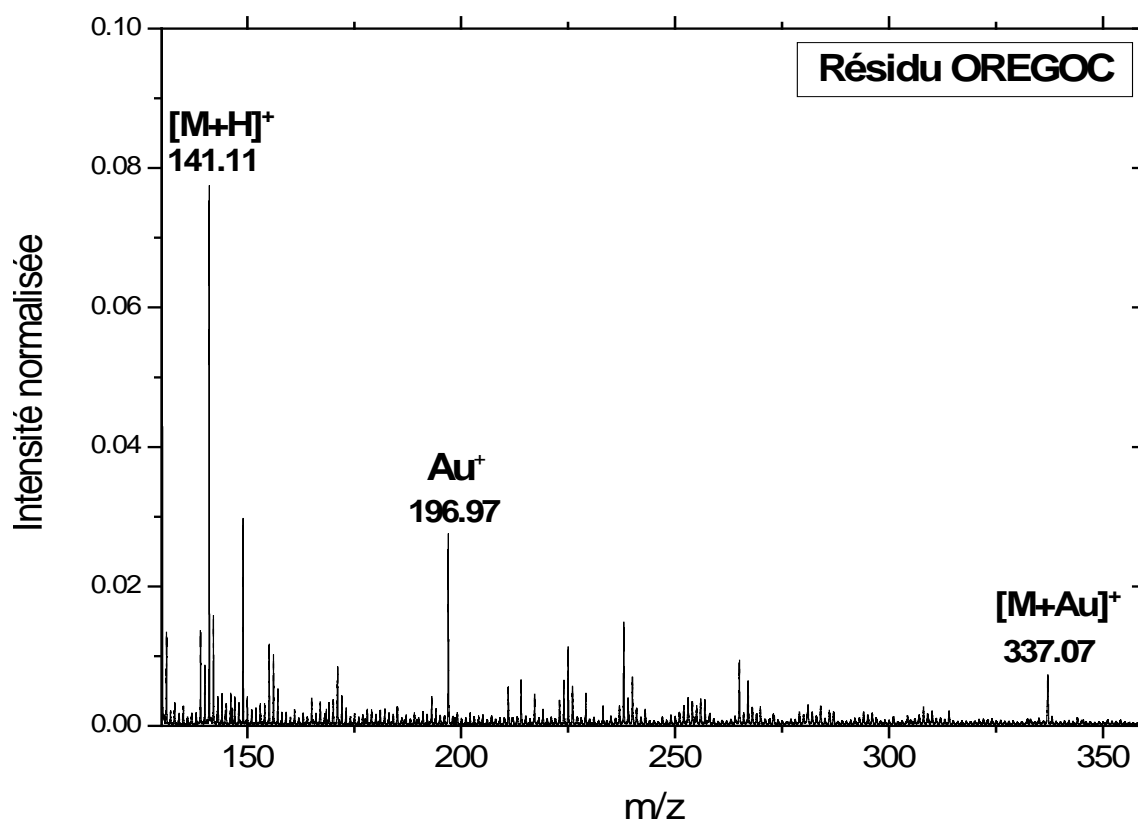


Figure 87: Spectre de masse d'ions positifs du résidu organique synthétisé grâce à OREGOC entre 135 et 355 Da/q. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit à $m/z = 42,034$. Avant normalisation son intensité était de 84695 coups. La durée d'acquisition de ce spectre est de 43 minutes.

Parmi ces formules brutes se trouve celle du HMT ($C_6H_{12}N_4$) dont les spectres d'ions positifs et négatifs sont présents dans notre librairie de spectre de référence. Si du HMT est bien présent dans le résidu synthétisé, alors, son spectre de masse en mode positif devrait également être constitué de signatures liées à la fragmentation de son ion pseudo-moléculaire. La Figure 88 présente le spectre de masse en mode positif du résidu synthétisé par OREGOC, ainsi qu'un spectre de masse de référence en mode positif du HMT.

La comparaison de ces deux spectres met en évidence la présence de nombreuses signatures communes. En plus des pics situés à $m/z = 141,11$ Da/q et à $m/z = 337,07$ Da/q (Figures 18 et 19), d'autres signatures présentes dans les deux spectres sont observées comme les pics aux

rapports $m/z = 29,04 ; 42,03 ; 57,07 ; 71,07 ; 112,09$ Da/q. Il est donc très vraisemblable que du HMT soit présent dans le résidu synthétisé par le dispositif OREGOC.

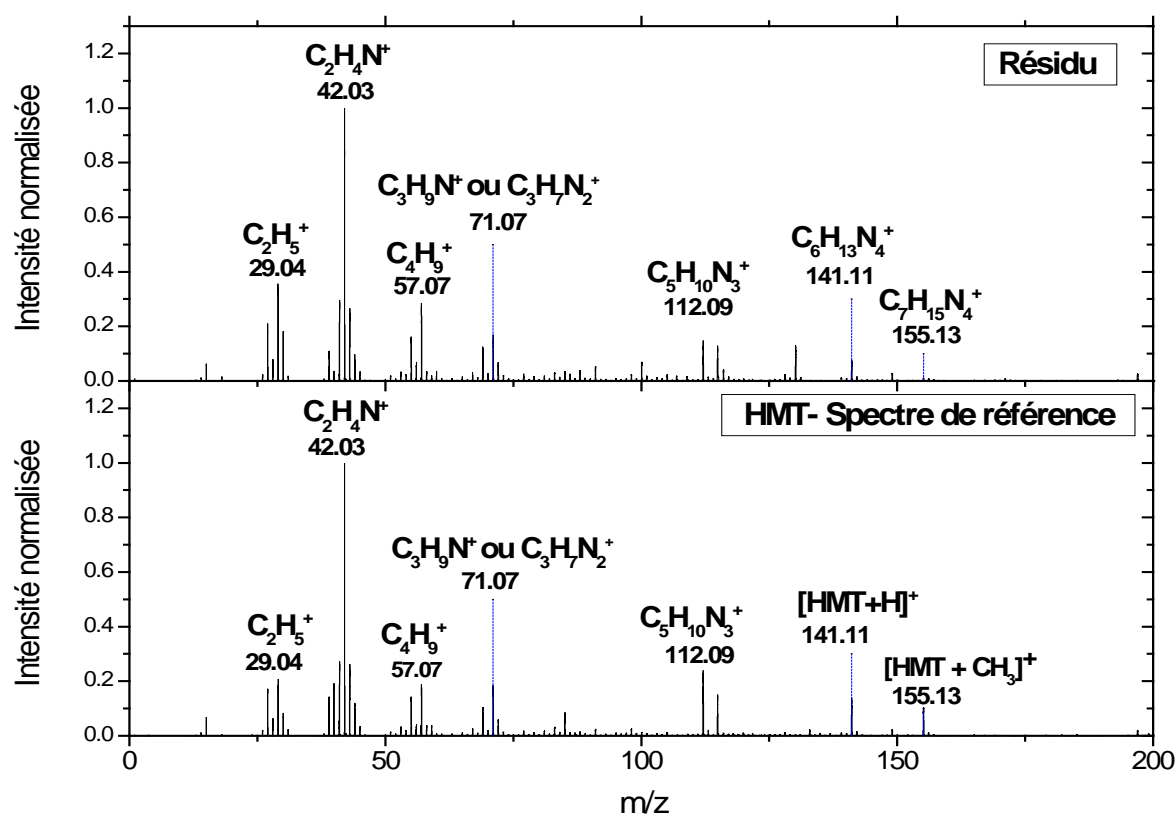


Figure 88 : Comparaison du spectre de masse en mode positif du résidu organique synthétisé par OREGOC avec le spectre de référence du HMT. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant, soit à $m/z = 42,034$ pour les deux spectres de masse. Avant normalisation leurs intensités respectives étaient de 84695 et 147728 coups pour le spectre du résidu et pour le spectre de référence du HMT. Leurs durées d'acquisition respectives sont de 43 minutes et de 33 minutes.

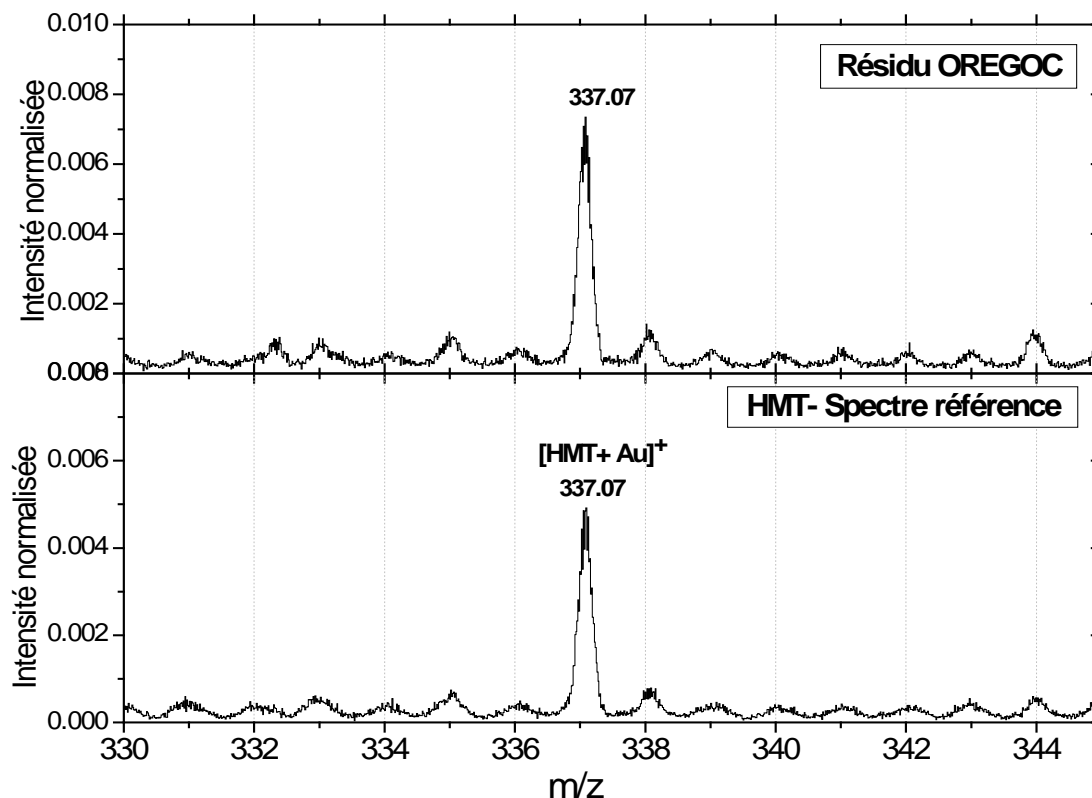


Figure 89 : Spectres de masse en mode positif du résidu synthétisé avec OREGOC et de celui de référence du HMT entre 330 et 345 Da/q. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic prépondérant du spectre entier.

Ce spectre de masse n'est pas uniquement constitué de signatures relatives au HMT. En effet, des pics notamment à $m/z = 130.16$ Da/q, 100.08 Da/q, 101.08 Da/q sont observés. La signature à $m/z = 130.16$ Da/q correspond à la formule brute suivante $C_8H_{20}N^+$. Elle pourrait correspondre à l'ion pseudo moléculaire de $C_8H_{19}N$ qui est lié à au moins 40 isomères différents. Quant aux deux autres signatures, l'assignation d'une formule brute unique est difficile compte tenu de la résolution en masse. En effet, le pic à $m/z = 100.08$ Da/q pourrait correspondre à au moins 3 formules brutes différentes : $C_3H_8N_4$ ($m/z=100.07$ Da/q), $C_4H_{10}N_3$ ($m/z = 100.09$ Da/q) et $C_6H_{12}O$ ($m/z=100.09$ Da/q). Actuellement, rien ne nous permet d'éliminer une formule par rapport à une autre. Ce travail d'identification de ces pics sera poursuivi dans les mois qui viennent.

5.3.2 Spectre de masse d'ions négatifs

La Figure 90 présente le spectre de masse en mode négatif de l'analogue de matière organique cométaire synthétisé avec OREGOC, ainsi que le spectre de référence de la cible réalisé avant le dépôt.

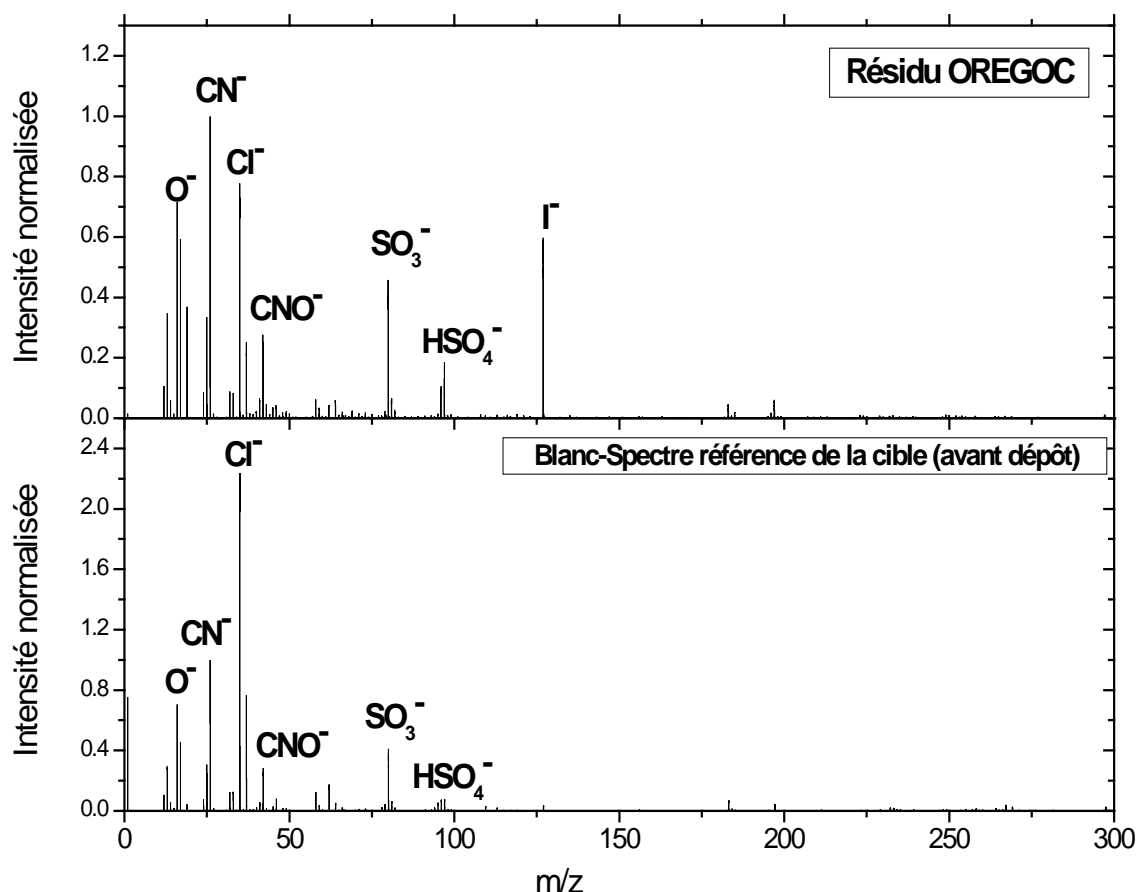


Figure 90 : Comparaison du spectre de masse en mode négatif du résidu organique synthétisé par OREGOC avec le spectre référence de la cible réalisée avant le dépôt. Les intensités ont été normalisées à l'intensité du pic associé à l'ion CN⁻. Leur intensités respectives avant normalisation étaient de 13213 et 10653 coups pour le spectre du résidu et pour le spectre de « blanc ». Leurs durées d'acquisition étaient de 18 minutes et 7 minutes

(i) de nombreuses caractéristiques communes, comme la présence des pics associés aux ions O⁻, Cl⁻, SO₃⁻, HSO₄⁻, etc., sont présentes sur les spectres de masse d'ions négatifs du résidu et celui de la cible sans dépôt.

Les différences principales entre ces deux spectres sont associées à la présence de pics liés à l'ion iodure (I⁻) provenant de la cible sur laquelle l'échantillon a été synthétisé. Les intensités des pics associées aux ions CN⁻, O⁻, CNO⁻ sont également plus importantes comparées à

celles sur le spectre de « blanc » si l'on prend comme pic de référence le chlore. Aucun autre pic remarquable par rapport au spectre référence de la cible n'est observé dans ce spectre d'ions négatifs.

ii) Le rapport I_{CN}/I_O pour les spectres de masses d'ions négatifs de l'échantillon synthétisé avec OREGOC a été mesuré. Ce rapport est égal à $1,57 \pm 0,17$. D'après les résultats obtenus dans le chapitre 4, on peut en déduire que l'échantillon analysé est composé de molécules constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote.

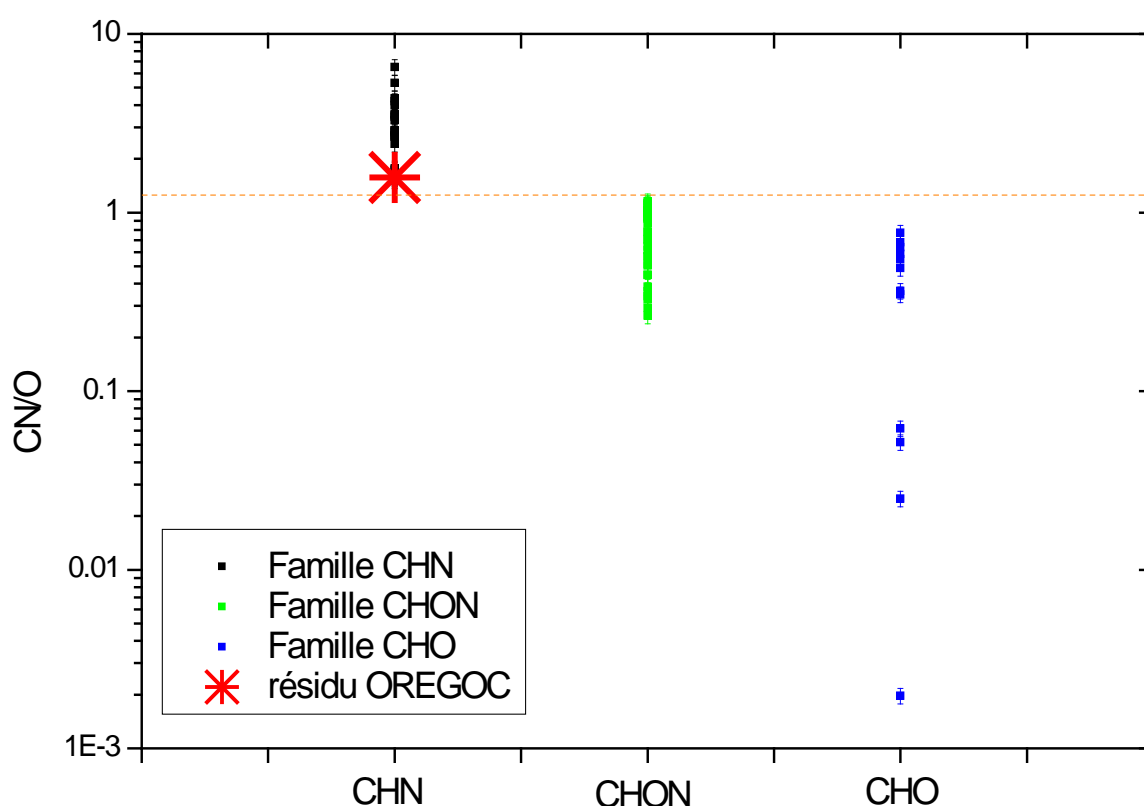


Figure 91: Rapport des intensités des pics liés aux ions CN^- et O^- pour les différentes familles de composés étudiés au chapitre 4. Les carrés noirs représentent les composés appartenant à la famille CHN, les verts à la famille CHON et les bleus à la famille CHO. La croix rouge correspond au résultat pour le résidu synthétisé avec OREGOC.

iii) l'utilisation du programme recherchant les motifs de répétition est inutile compte tenu du peu de signatures contenues dans le spectre d'ions négatifs du résidu. Il est assez clair, juste à la vue du spectre de masse que ce spectre d'ions négatifs ne contient pas de pics avec une alternance régulière.

iv) Nous avons pu observer des caractéristiques communes entre le spectre en mode positif du résidu et celui du HMT. Si du HMT est bien présent dans le résidu synthétisé, leurs spectres d'ions négatifs devraient en toute logique présenter aussi des signatures similaires. Néanmoins le spectre en mode négatif de référence du HMT n'est constitué d'aucune signature spécifique à ce composé (cf. Annexe 1). En effet, la majorité des pics présents dans le spectre de l'échantillon le sont également dans celui de la cible réalisé avant dépôt. Donc si l'échantillon est en grande majorité constitué de HMT, le spectre de masse en mode négatif du résidu synthétisé avec OREGOC devrait être similaire à celui de la cible réalisé avant le dépôt. Les signatures des autres composés constituant le résidu devraient être observées si ces derniers présentent des signatures caractéristiques dans le mode négatif. Mais ce n'est pas le cas.

5.4.3. Analyse de l'échantillon par IRTF

La nature de l'échantillon synthétisé a également été étudiée grâce à la spectroscopie IRTF. La Figure 92A présente les spectres infrarouges du résidu organique à la fin de la synthèse, lorsque la température est de 315 K. La Figure 92B est un spectre IR de référence de l'hexaméthylènetétramine, HMT.

La comparaison du spectre de référence du HMT (Figure 92B) avec celui de l'échantillon synthétisé à 315 K (Figure 92A) met en évidence la présence de bandes vibrationnelles presque identiques entre les deux figures. Il est donc fortement possible que du HMT soit présent dans le résidu produit. Le léger décalage des maximums peut être engendré par le fait que le HMT présent dans le résidu n'est pas du HMT pur. Les expériences menées par Muñoz Caro et al.(2004) sur des glaces de ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$) irradiées, ont montré notamment que du HMT méthylé (HMT-CH_3) ou encore du HMT hydroxylé (HMT-OH) pouvaient être formés dans le cadre de ce type d'expérience. Ce décalage des bandes infrarouges peut tout aussi bien être dû à un effet de matrice.

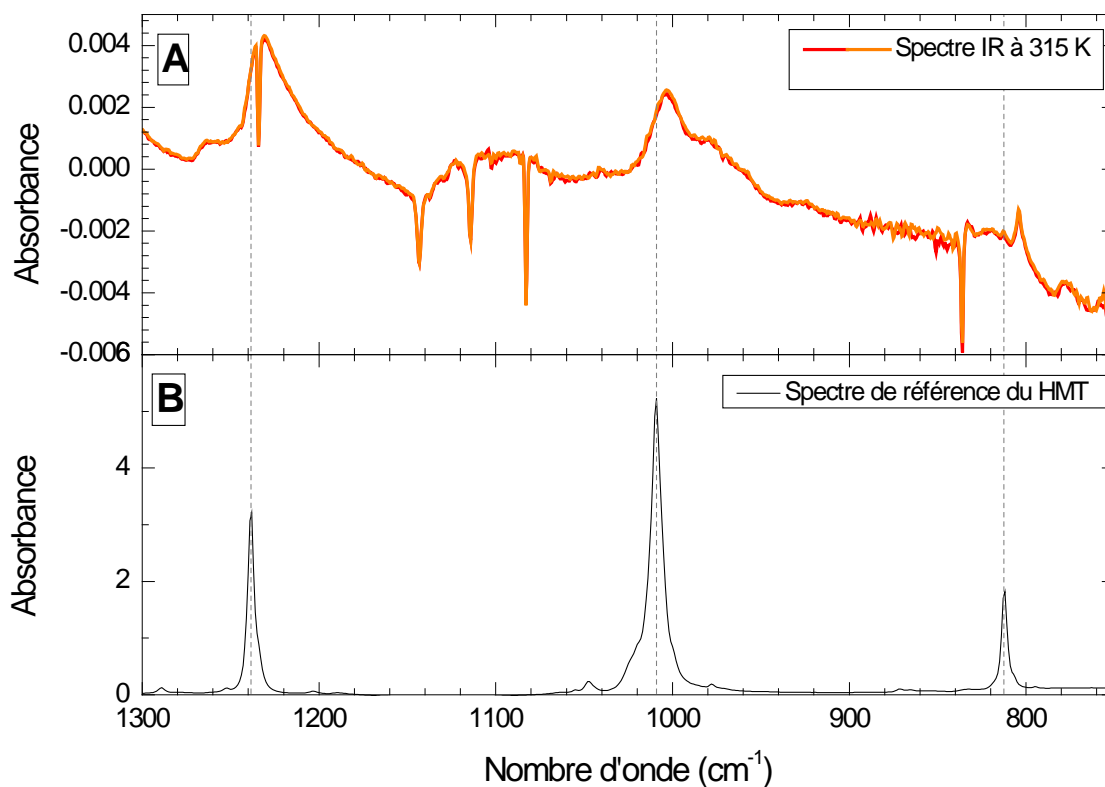


Figure 92: A) Spectres infrarouges du résidu à l'intérieur de l'enceinte cryogénique lorsque la température est à 315 K ; B) spectre infrarouge du HMT dans des pastilles de KBr.

Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon

Les principaux résultats obtenus lors de l'interprétation des spectres de masse d'ions positifs et négatifs du résidu synthétisé avec OREGOC sont présentés dans le Tableau 22.

	Mode de l'instrument	
	positif	négatif
Famille	CHN	CHN
Motif de répétition	aucun	
Molécule identifiée	HMT	

Tableau 22 : Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon

5.4.4 Conclusion

L'analyse du spectre de masse d'ions positifs suggère que l'irradiation suivie du réchauffement du mélange de gaz gelés ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$) mène à la formation d'hexaméthylènetétramine. Ce résultat est confirmé par l'interprétation des spectres infrarouge de celui-ci. De plus, de nombreuses analyses de résidu, issu de l'irradiation d'un mélange de glaces ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$), avaient déjà mené à l'identification de ce composé (Bernstein et al., 1995; Muñoz Caro et al., 2004; Vinogradoff et al., 2011).

Bernstein et al. (1995) ont tenté de quantifier les composés présents à température ambiante après photolyse d'un mélange ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CO}:\text{NH}_3$) dans les proportions suivantes 100:50:10:10. Leur synthèse conduirait à un résidu constitué de 60% de HMT, à 20% d'éthers et de composés relatifs à du polyoxyméthylène et à 20% de cétones et d'amides.

Les spectres de masse de notre résidu ne semblent pas présenter de signatures que l'on pourrait associer au polyoxyméthylène (polymère du formaldéhyde, $(\text{CH}_2\text{O})_n$) ou des analogues de polyoxyméthylène détectés. En effet, aucune alternance régulière de pics espacée de 30 Da/q n'est observée. En ce qui concerne les autres familles de composés : éthers ou encore cétones et amides, l'interprétation globale du spectre n'a pas mis en évidence de composés appartenant à ces familles. Les dissemblances observées entre ces deux expériences sont probablement engendrée par la différence de réactifs et leurs proportions inégales au sein du mélange.

5.4 Analyse de composés organiques contenus dans une matrice minérale : Etude d'un grain de la météorite Murchison

Le 28 septembre 1969, près du village de Murchison en Australie, une météorite enflammée explose en une pluie de centaines de pierres météoritiques d'un poids total d'environ 100 kilogrammes. La météorite Murchison fait partie de la classe des chondrites carbonées de type CM2.5, c'est-à-dire qu'elle appartient à la catégorie de météorites les plus riches en composés organiques (Sephton, 2002). Elle contiendrait environ 1,6 à 2,5% en masse de carbone (Kerridge, 1985). De plus, les chondrites carbonées sont considérées comme étant les météorites les plus primitives du système solaire. En effet, l'abondance des éléments chimiques majeurs (Fe, Mg, F, K, Cu...) contenus dans celles-ci, ressemble à celle mesurées dans la photosphère solaire, mieux que pour n'importe quelle autre classe de météorites. Ces météorites n'ont jamais été fortement chauffées : elles sont non différenciées. Elles sont constituées de minéraux hydratés qui sont formés à basse température par la réaction de l'eau avec les minéraux originels (Martins, 2007). Les chondrites carbonées de type CM 2.5 n'auraient à priori pas subi des températures plus élevées que 400°C et proviendraient d'astéroïdes n'ayant pas subi de différenciation (Sephton, 2002).

De plus, c'est l'une des météorites les plus analysées en raison de la quantité importante de matière récoltée et de sa bonne conservation. Un nombre important de molécules organiques (dont notamment plus de 80 acides aminés, des purines et pyrimidines) a déjà été identifié ce qui nous permettra de comparer ces résultats avec les nôtres. Elle est par conséquent considérée comme un standard pour la détection de matière organique extra-terrestre. Murchison est donc un analogue naturel de matière extraterrestre intéressant à analyser pour la préparation de l'interprétation de la phase organique des spectres de masse de COSIMA.

La météorite de Murchison a très largement été analysée. Avant de présenter en détail les résultats obtenus lors de l'analyse TOF-SIMS réalisée dans notre étude, ce paragraphe résumera les divers composés organiques détectés précédemment.

5.4.1 Récapitulatif des analyses antérieures effectuées sur la météorite de Murchison

La météorite de Murchison a été récoltée durant la période où les astronautes d'Apollo 11 ramenaient des échantillons de la Lune sur Terre. De ce fait, de nombreux laboratoires

étaient équipés pour des analyses de ce type de matériau. La matière organique présente dans les échantillons de Murchison a été largement étudiée depuis la fin des années 60 jusqu'à aujourd'hui. Néanmoins la plupart de ces analyses ont porté soit sur la détection de classes particulières de composés comme les acides aminés ou les acides carboxyliques (Cronin & Moore, 1971; Kvenvolden et al., 1971; Yuen & Kvenvolden, 1973; Meierhenrich et al., 2004), soit sur l'analyse des produits issus de la dégradation (pyrolyse, oxydation...) de la matière organique de Murchison (Levy et al., 1973; Hayatsu et al., 1977). Seules les récentes analyses par spectrométrie de masse de résonance cyclotronique d'ions à transformée de Fourier, effectuée par Schmitt-Kopplin et al (2010), présentent une analyse non ciblée des composés organiques présents dans cette météorite.

Le matériau carboné (soit 1,6 à 2,5% en masse de la météorite (Kerridge, 1985)) détecté dans Murchison est composé à plus de 70% de matière organique insoluble ou IOM. La nature de ce matériel organique insoluble reste encore mal connue. La majorité de cet IOM s'apparenterait aux kérogènes terrestres, c'est à dire qu'il présente des similarités avec un matériau macromoléculaire constitué principalement de carbone et d'hydrogène (Botta & Bada, 2002). En réalisant la pyrolyse de l'IOM, Zinner et al. (1988) en ont déduit la formule brute ($C_{100}H_{48}N_{1,8}O_{12}S_2$). L'analyse du rapport H/C ($H/C=0.48$) indiquerait qu'il est constitué de cycles aromatiques comparables à certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ceci a aussi été mis en évidence par les mesures du carbone 13 par spectroscopie magnétique à résonance nucléaire d'échantillons de Murchison partiellement déminéralisés (Cronin et al., 1987).

Les 30% restant (des 1,6 à 2,5% en masse de la météorite) sont associés à la fraction soluble de la matière organique. Les molécules organiques faisant partie de cette composante sont identifiées suite à un traitement assez conséquent de l'échantillon. Botta and Bada (2002) décrivent les différentes étapes de l'analyse de la fraction soluble. La première étape consiste à broyer en fine poudre l'échantillon, puis il faut extraire les classes de composés désirés avec des solvants spécifiques. Par exemple les acides aminés sont extraits suite à une double, voire triple distillation à l'eau chaude (100 et 110°C) pendant 20 heures. A la suite de ces extractions, les substances visées ne sont pas encore détectables (Sephton, 2002).

Pour cela, il est nécessaire que les résidus issus de ces extractions subissent une hydrolyse acide avec de l'acide chlorhydrique à 6 molaire et à 115°C.

Suite à ces analyses, de nombreuses classes de composés ont été détectées. Ces familles de composés et leurs abondances sont listées dans le Tableau 23. Parmi celles-ci plus de 80 acides aminés ont été détectés (Cronin et al., 1988; Cronin & Chang, 1993) dont la plupart sont assez rares sur Terre comme l'isovaline ou l'acide α -aminoisobutyrique (AIB). Ceci tendrait à confirmer leur origine extraterrestre.

En comparaison à ces analyses ciblées de composés, Schmitt-Kopplin et al. (2010) ont réalisé l'analyse de quelques dizaines de milligrammes de la météorite de Murchison par spectrométrie de masse de résonance cyclotronique d'ions à transformée de Fourier. Ils ont mis en évidence la présence de plus de quelques dizaines de milliers de composés organiques.

Composé	Concentration (ppm)
Acides carboxyliques	332
Acides sulphoniques	67
Acides aminés	60
Dicarboximide	>50
Acides dicarboxyliques	>30
Cétones	17
Hydrocarbures (aromatique)	15-28
Acides carboxyliques hydroxylés	15
Hydrocarbures (aliphatique)	12-35
Alcool	11
Aldéhydes	11
Amine	8
Pyridine dotée d'une fonction carboxyle	>7
Acide phosphonique	1.5
Purine	1.2
Di acides amines	0.4
Benzothiophène	0.3
Pyrimidine	0.06
Hétérocycles azotés	0.05-0.5

Tableau 23: Classes de composés détectés dans la météorite de Murchison et leurs abondances. Ce tableau est tiré de Martins (2007) qui est lui-même adapté de (Pizzarello et al., 2001; Botta & Bada, 2002; Sephton, 2002)

5.4.2 Analyse par TOF-SIMS de l'échantillon de Murchison

L'objectif de cette analyse est de déterminer la composition chimique de l'échantillon avec un instrument ayant un pouvoir de résolution comparable à celui de COSIMA (l'instrument du LPC2E). Ceci permettra de tester dans quelle mesure ce type d'instrument est capable de

détecter des composés organiques en quantité minoritaire par rapport à une phase minérale.

La méthode de dépôt de l'échantillon est celle présentée au chapitre 3 (§ 3.2.2.a). La procédure, décrite au paragraphe 5.1, que nous avons établie pour identifier des composés organiques purs dans un spectre de mélange complexe est employée.

5.4.2.a Etude du Spectre de masse d'ions positifs de l'échantillon

La Figure 93 présente les spectres de masse d'ions positifs du grain de Murchison analysé et du « blanc » associé.

(i) le spectre du blanc présente des signatures caractéristiques des phthalates avec la présence d'un pic à $m/z = 149,02$ Da/q associé à l'ion $C_6H_4C_2O_3H^+$, mais aussi d'un azélate avec les pics à $m/z = 469,32$ Da/q (Figure 94). Celui-ci est associé au di-isodécyl azélate ($C_{29}H_{56}O_4$, $M = 468,42$ g/mol). Ce sont des contaminants internes à l'enceinte d'analyse. La fragmentation des ions pseudo-moléculaires de ces contaminants va entraîner la formation d'hydrocarbures (comme par exemple $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ ou encore $C_4H_9^+$) ou encore d'ions oxygénés comme $C_6H_4C_2O_3H^+$. En effet ces composés sont constitués de longues chaînes aliphatiques et de deux groupements carboxyles. Toutes ces signatures sont associées à des ions habituellement retrouvés dans les spectres de nos cibles avant dépôt (cf. chapitre 4 § 4.1.2.a).

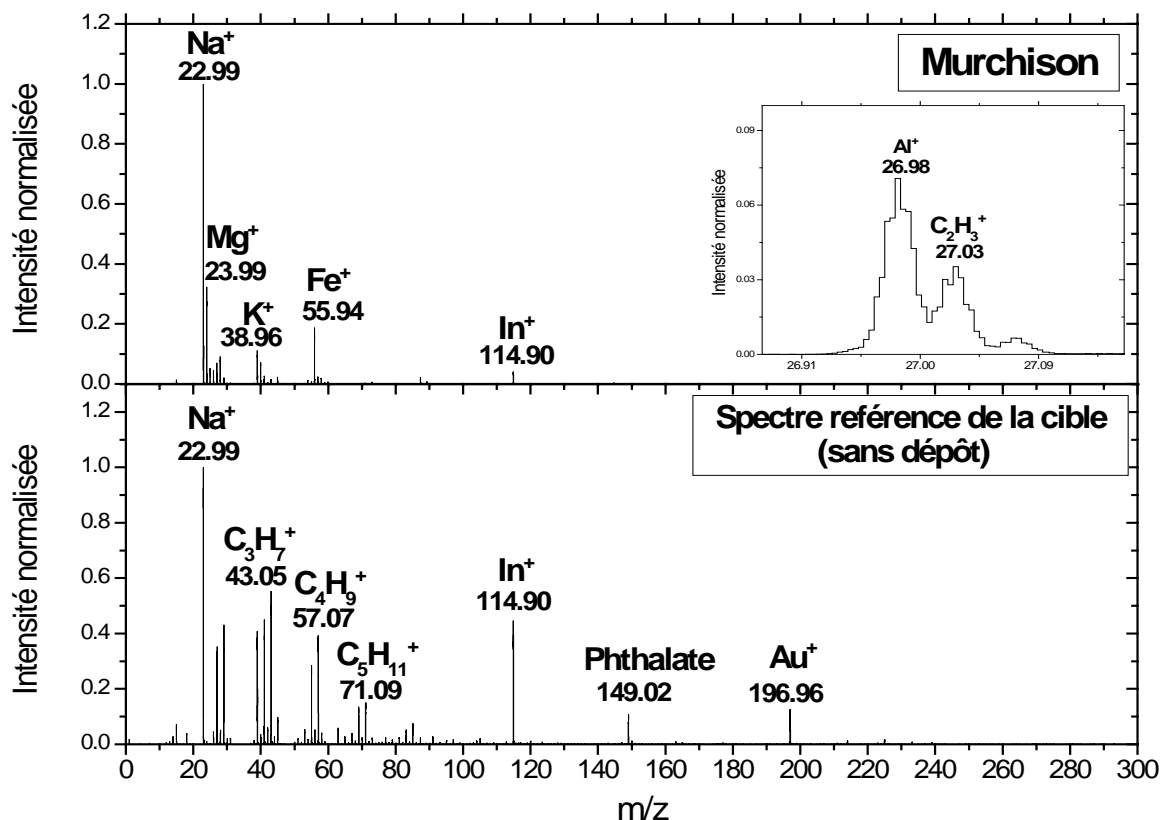


Figure 93 : Spectres de masse en mode positif d'un grain de Murchison et du « blanc » associé. Les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic à $m/z = 22.99$, soit le pic associé à Na^+ . Leurs intensités respectives avant la normalisation étaient de 369749 coup pour l'échantillon et 131187 pour le spectre de référence. Leurs durées d'acquisition respectives de ces spectres sont de 4h27 minutes pour le grain de Murchison et 3h33 minutes pour le spectre de référence.

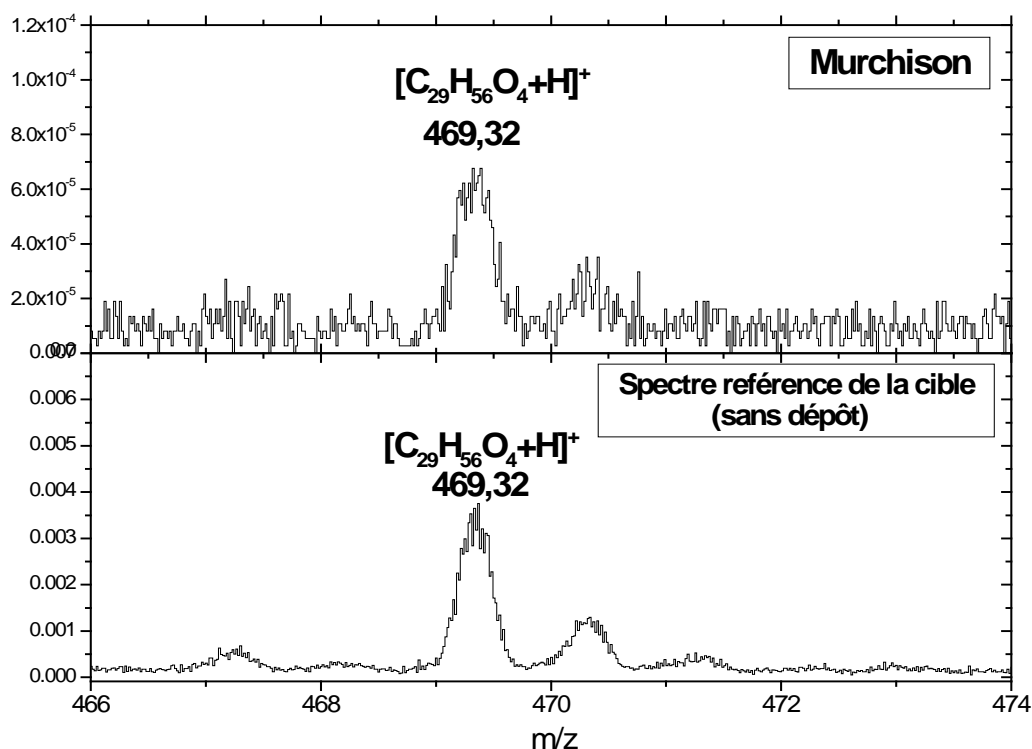


Figure 94 : Spectres de masse en mode positif d'un grain de Murchison et du « blanc » associé entre 466 et 474 Da/q. Les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic à $m/z = 22.99$ Da/q, soit le pic associé à Na^+ . Leurs intensités respectives avant la normalisation étaient de 369749 coups pour l'échantillon et 131187 pour le spectre de référence. Leurs durées d'acquisition respectives de ces spectres sont de 4h27minutes pour le grain de Murchison et 3h33minutes pour le spectre de référence.

(ii) La Figure 95 représente le rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. D'après cette figure, l'échantillon de Murchison analysé semblerait faire partie de la famille CHN.

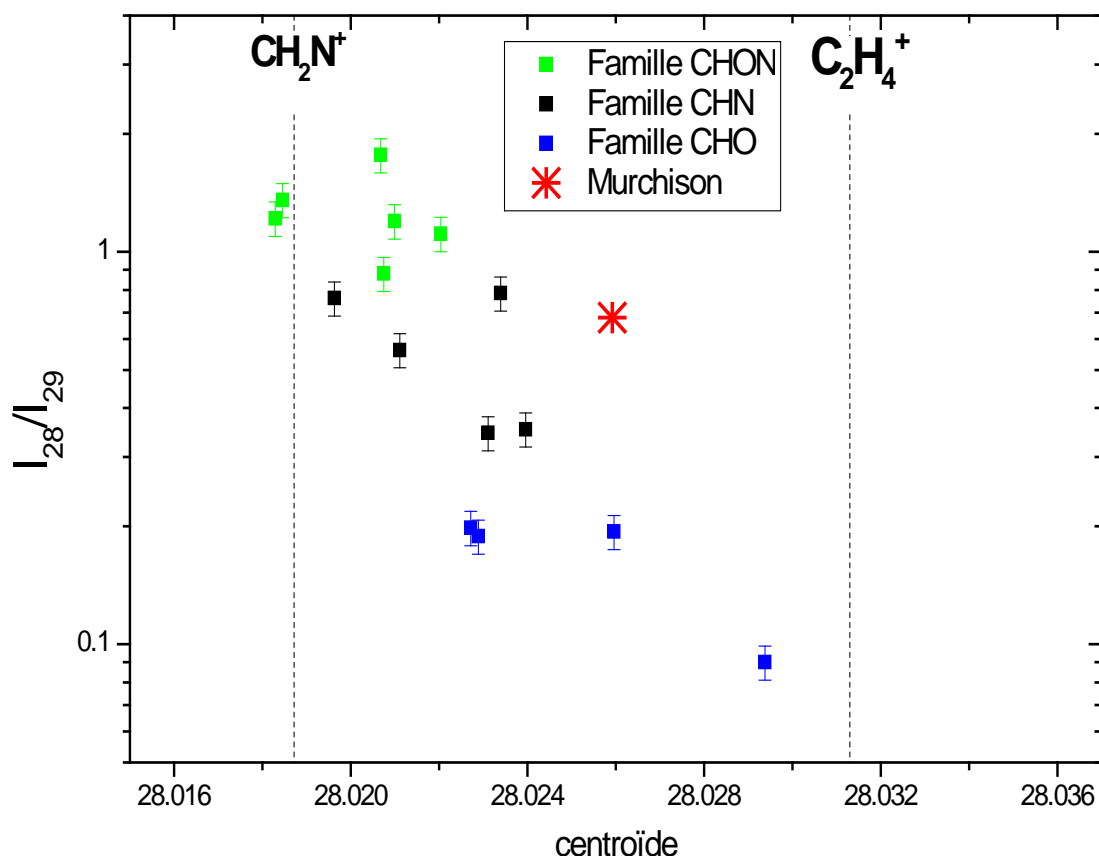


Figure 95 : Rapport des intensités des pics aux masses 28 et 29 en fonction de la position du centroïde du pic à la masse 28. Les carrés vert représentent les résultats obtenus pour la famille CHON, en noir est représentée la famille CHN et en vert la famille CHON. Le résidu synthétisé est représenté par la croix rouge.

(iii) La Figure 96 représente l'histogramme correspondant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics de l'échantillon. Aucune alternance de pic régulière n'est observée sur cette figure. Les signatures les plus intenses de cet histogramme se situent par ordre décroissant d'intensités entre $\Delta(m/z) = 0,995$ et $1,015$ Da/q, entre $\Delta(m/z) = 32,940$ et $32,945$ Da/q et entre $\Delta(m/z) = 15,965$ et $15,98$ Da/q. Il s'agit des écarts en masse du pic prépondérant avec trois des signatures les plus intenses du spectre de masse de l'échantillon (Figure 93). Celles-ci étant localisées à $m/z = 23,99$ Da/q, à $m/z = 55,94$ Da/q et $m/z = 38,96$ Da/q.

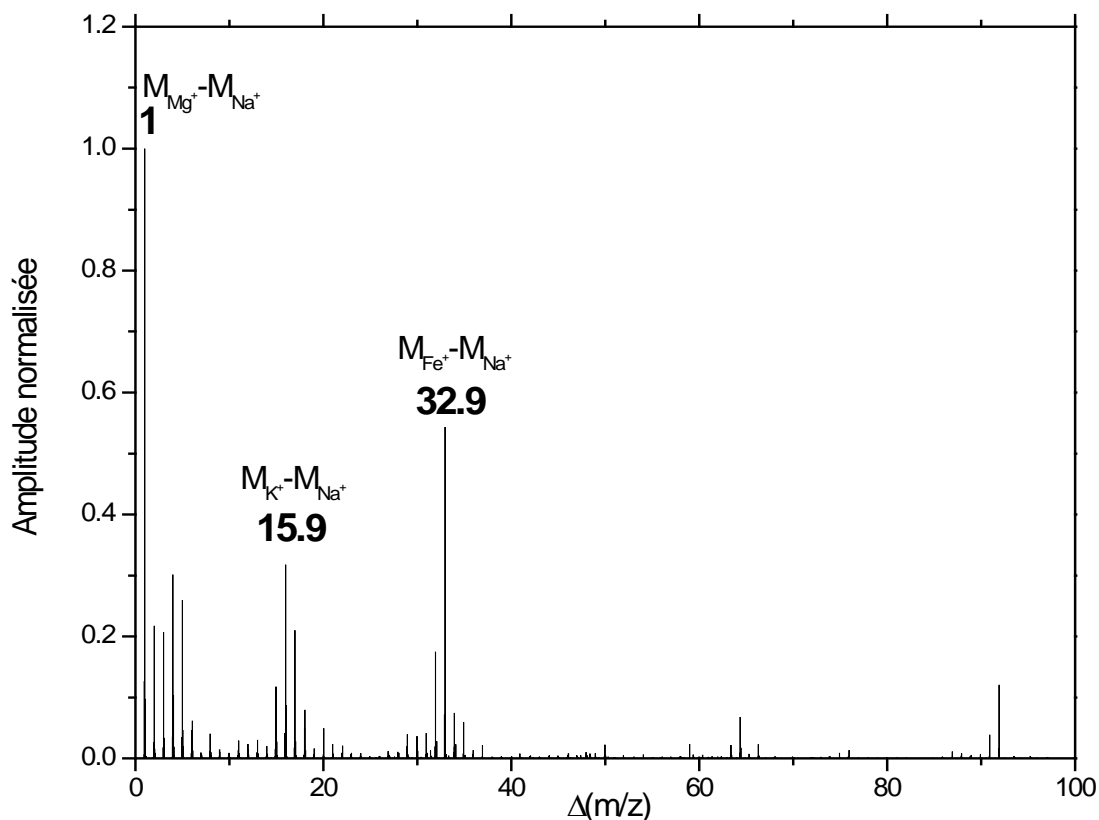


Figure 96: Histogramme représentant la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour le grain de la météorite de Murchison. La figure est normalisée à l'amplitude du pic compris entre $\Delta(m/z)= 0,995$ et $\Delta(m/z)=1,015$.

(iv) La recherche d'écarts en masse spécifiques n'a mené à l'identification d'aucun ion pseudo-moléculaire. L'ensemble des signatures du spectre de masse d'ions positifs a donc été directement étudié.

Toutes les signatures prédominantes sont associées à des minéraux comme le sodium (Na^+ , $m/z = 22,99$ Da/q), le magnésium ($^{24}Mg^+$, $m/z = 23,99$ Da/q), le fer ($^{56}Fe^+$, $m/z = 55,94$ Da/q) ou encore l'aluminium ($^{27}Al^+$, $m/z = 26,98$ Da/q). Bien que le sodium soit aussi l'une des signatures prépondérante du spectre de « blanc », il ne fait aucun doute que cette signature provienne de l'échantillon. En effet, le rapport des intensités des ions Na^+ et Au^+ (Na^+/Au^+) est nettement plus élevé pour le spectre de l'échantillon de Murchison que pour le spectre du blanc. L'abondance du pic associé à l'or, provenant de la cible, est tellement faible dans le spectre de l'échantillon qu'il n'est pas visible à l'échelle de la Figure 23. Des hydroxydes et oxydes de minéraux comme $FeOH$, $NiOH$, Al_2O_2 sont aussi observés.

Des composés organiques sont aussi détectés dans le spectre de masse du grain de Murchison. Comme escompté, l'intensité de leurs pics est assez faible comparée à celles des minéraux. La résolution en masse de l'instrument est suffisante pour séparer efficacement la contribution des éléments minéraux et des composés organiques (Figure 93). Toutefois si les intensités sont trop faibles, le calcul du centroïde du pic devient difficile.

La majorité des pics liés à des composés organiques est associée à des hydrocarbures comme les ions $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$. Ceci est assez cohérent avec le fait que plus de 70% de la matière organique dans Murchison est liée à des composés similaires aux kérogènes. Néanmoins ces ions sont également détectés dans le spectre de référence de la cible. De plus, compte tenu de leur faible intensité, il est difficile de déterminer s'ils proviennent réellement de l'échantillon ou s'ils sont issus de la fragmentation de contaminants. Cependant j'estime que la contribution de la contamination de la cible doit être mineure car le faisceau d'ions primaires est bien focalisé sur le grain comme en témoigne la très faible intensité de la signature de l'or dans le spectre de l'échantillon.

La présence de signatures, non détectées dans le spectre du blanc, liées à des ions azotés (notamment $C_3H_8N^+$ ($m/z = 58,06$ Da/q), $C_2H_6N_3^+$ ($m/z = 72,06$ Da/q), $C_4H_8N_2^+$ ($m/z = 84,07$ Da/q), $C_5H_{12}N^+$ ($m/z = 86,09$ Da/q)) est aussi observée (Figure 97).

D'après les analyses antérieures de la fraction soluble (Cronin & Moore, 1971; Yuen & Kvenvolden, 1973), les composés les plus abondants seraient les acides carboxyliques. Néanmoins, seules les présences des ions H_3CO^+ ($m/z = 31,02$ Da/q) et peut être $C_2H_5O^+$ ($m/z = 45,04$ Da/q) témoignent de la présence de composés organiques oxygénés dans le spectre de masse d'ions positifs. Aucun acide aminé, n'est non plus identifié dans ce spectre de masse. Il faut cependant noter que la plupart des acides aminés et acides carboxyliques sont mesurés après hydrolyse acide de la fraction organique soluble extraite de cette chondrite carbonée.

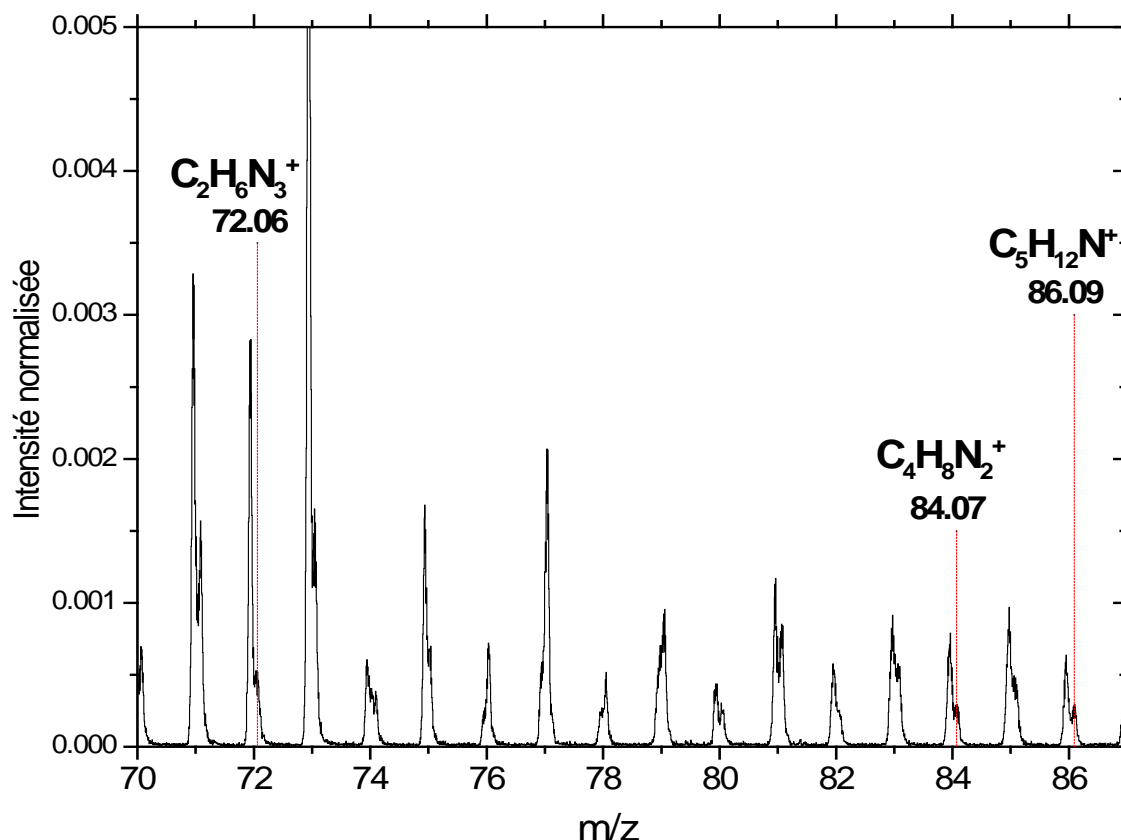


Figure 97 : Spectres de masse en mode positif d'un grain de Murchison entre 70 et 87 Da/q. Les intensités ont été normalisées par rapport à celle du pic à $m/z = 22.99$ Da/q, soit le pic associé à Na^+ . Avant normalisation, l'intensité du pic prépondérant était de 369749 coups. La durée d'acquisition de ce spectre est de 4h27minutes.

(v) Même si aucun écart, mettant en évidence la présence d'un dimère ou d'un cluster d'une de ces molécules avec un atome d'or, n'est observé dans ce spectre de masse, il est possible que certaines de ces signatures soient des ions pseudo-moléculaires ($[\text{M}+\text{H}]^+$ en mode positif). J'ai donc recherché toutes les molécules associées aux formules brutes suivantes : $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2$, et $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2$ est une espèce radicalaire. La somme des électrons de chaque atome constituant cette molécule est impaire. $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2^+$ doit donc certainement être un ion issu de la fragmentation et/ou réarrangement d'un ion pseudo-moléculaire.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ et $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ ne sont pas des espèces radicalaires donc les ions ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3^+$, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$) peuvent potentiellement être associés à des ions pseudo-moléculaires de substances présentes dans le grain de Murchison. La recherche de ces formules brutes dans

le « Handbook of chemistry » ou encore dans le « webbook of chemistry » de NIST²¹, aboutit à de nombreux isomères pour chacune d'entre elles. Par exemple, il existe au moins 18 isomères de $C_5H_{11}N$. Connaître les spectres de fragmentation en TOF-SIMS de tous ces isomères, permettrait de déterminer quels sont les composés les plus susceptibles de correspondre à ces formules brutes. Mais aucun spectre de référence de ces molécules n'est disponible dans notre librairie ou bien dans la base de données : SurfaceSpectra Static SIMS Library version 4 (2006). Des expériences complémentaires d'analyse en TOF-SIMS de ces composés seraient nécessaires. Il n'est pas possible à ce jour d'identifier avec certitude le ou les composés azotés, présent(s) dans la météorite de Murchison, relatif(s) à ces signatures.

Conclusion

La distinction entre la composante organique et la composante minérale des spectres de masse d'ions positifs de l'échantillon de Murchison est bien réalisable. Néanmoins la composante organique représente clairement une fraction très minoritaire des éléments détectés. De plus, l'origine de certains des fragments détectés peut être contestée. Ils pourraient provenir de la contamination. L'identification d'aucun ion pseudo-moléculaire n'a été effectuée.

D'après les analyses de la fraction soluble d'autres échantillons de cette météorite, les acides carboxyliques font partie des composés organiques les plus abondants. Néanmoins, l'interprétation du spectre de masse d'ions positifs n'a révélé la présence d'aucun de ces composés, ni d'ailleurs de l'un des 80 acides aminés précédemment détectés. Une explication serait le fait que ces composés sont contenus dans la fraction soluble de la météorite qui représente environ 0,5 à 0,75% en masse de la météorite. Ils sont donc présents en très faible quantité dans la météorite. Cela pourrait aussi provenir de l'hétérogénéité de la composition de la météorite.

²¹ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

5.4.2.b Spectre de masse en mode négatif

La Figure 98 présente les spectres de masse d'ions négatifs du grain de Murchison analysé et du « blanc » associé.

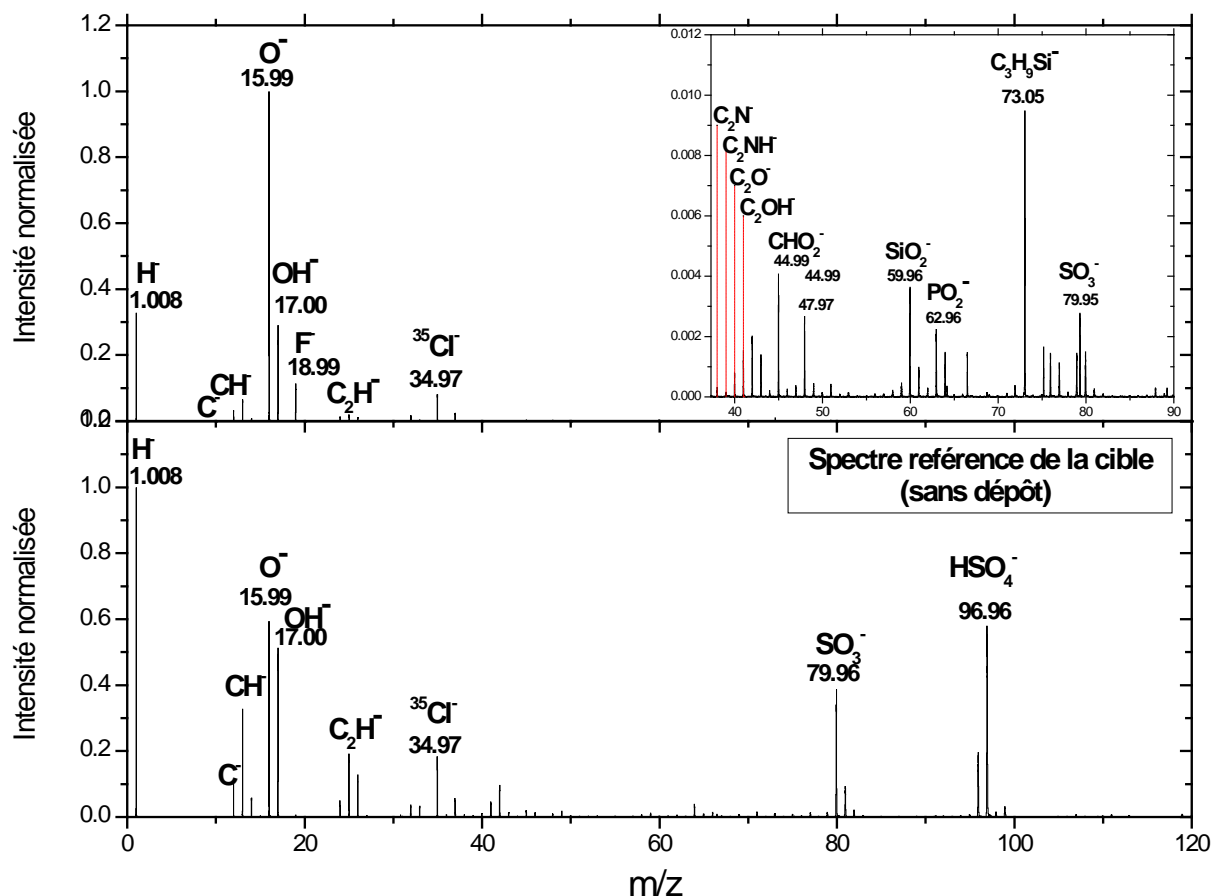


Figure 98 : Spectres de masse d'ions négatifs d'un grain de Murchison et du « blanc » associé. L'intensité du spectre de l'échantillon de Murchison a été normalisée par rapport à celle du pic à $m/z = 15.99$, soit le pic associé à O^- . Celle de la cible (avant dépôt) a été normalisée par rapport à celle du pic à $m/z = 1.008$, soit le pic associé à H^- .

(i) les contaminants détectés dans le spectre d'ions négatifs de la cible sur laquelle a été réalisé le dépôt sont les ions habituellement retrouvés pour ce type de spectre : le pic prépondérant est celui situé à $m/z = 1,008$ Da/q. Il s'agit de l'ion H^- . Des signatures relatives aux ions O^- ($m/z = 15,99$ Da/q), OH^- ($m/z = 17,00$ Da/q), C^- ($m/z = 12,00$ Da/q), CH^- ($m/z = 13.01$ Da/q), SO_3^- ($m/z = 79.96$ Da/q), HSO_4^- ($m/z = 96.96$ Da/q) sont notamment détectés.

(ii) Le rapport des intensités des pics associés aux ions CN^- et O^- a été calculé afin d'essayer de confirmer ce que les marqueurs dans le spectre en mode positif nous ont appris, à savoir

que les composés organiques dans le grain de Murchison étudié pourraient appartenir à la famille CHN.

Le rapport CN/O du spectre de masse d'ions négatif est égal à 0.01 ± 0.001 , ce qui indiquerait que l'on a à faire à un composé de la famille CHON ou CHO plutôt que CHN (Figure 99). Ce qui est contradictoire avec le résultat obtenu avec l'analyse des spectres d'ions positifs. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la météorite de Murchison est notamment constituée d'oxydes et d'hydroxyde de minéraux, d'ailleurs détectés dans le spectre en mode positif, qui pourraient aussi contribuer après fragmentation à la haute intensité du pic de l'ion O^- et donc apporter un biais important à notre attribution de l'échantillon à une famille.

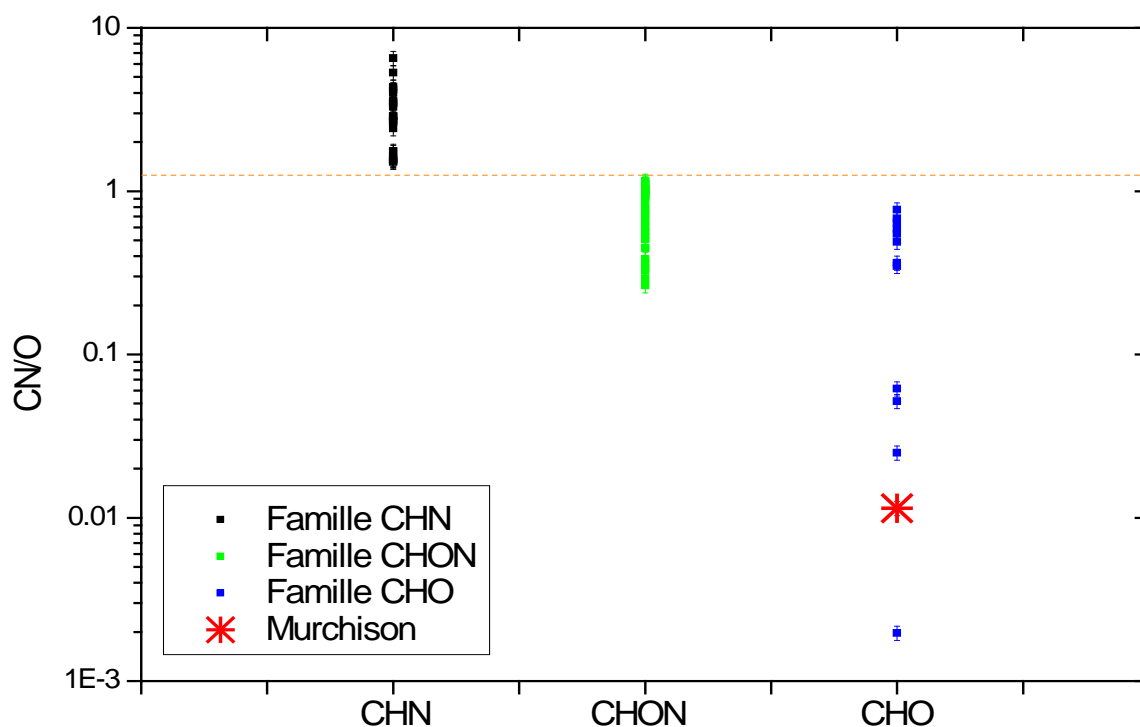


Figure 99: Rapport des intensités des pics reliés aux ions CN^- et O^- pour les différentes familles de composés étudiés au chapitre 4. Les carrés noirs représentent les composés appartenant à la famille CHN, les verts à la famille CHON et les bleus à la famille CHO. La croix rouge correspond au résultat pour l'échantillon de Murchison analysé.

(iii) Le programme mettant en évidence la présence de motifs particuliers dans les spectres de masse n'a pas été utilisé pour ce spectre négatif car un aperçu rapide de celui-ci nous montre qu'il n'est pas constitué de pics séparés les uns des autres avec une alternance régulière en masse.

(iv) La recherche d'écarts en masse spécifiques n'a mené à l'identification d'aucun ion pseudo-moléculaire. L'ensemble des signatures du spectre de masse d'ions négatifs a donc été directement étudié.

Contrairement aux spectres de masse d'ions positifs, les spectres d'ions négatifs de Murchison ne sont constitués que de très peu de pics relatifs à des espèces minérales. De plus, celles-ci sont toutes reliées au même élément le silicium. La présence des ions $^{28}\text{Si}^-$ ($m/z = 27,98 \text{ Da/q}$), $^{28}\text{SiH}^-$ ($m/z = 28,98 \text{ Da/q}$), $^{28}\text{SiO}_2^-$ ($m/z = 59,96 \text{ Da/q}$) est notamment observée.

Les pics prépondérants de ce spectre de masse d'ions négatifs sont tous associés à des ions de faible rapport m/z (inférieurs à 37 Da/q) comme O^- , OH^- , H^- , F^- , C^- , CH^- , $^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-$ et C_2H^- (Figure 98). Ces pics ne sont pas caractéristiques d'un composé en particulier. Il est impossible de déterminer la nature exacte des composés organiques présents dans le grain de Murchison uniquement à partir de ceux-ci. De plus, ils sont également présents dans le spectre de « blanc ». L'intensité relative du pic associé à l'ion O^- vis-à-vis du pic du chlore (isotope 35) laisse toutefois penser que cet ion est vraiment originaire de l'échantillon analysé.

L'observation des anions carbonés C_2^- , CN^- , C_2N^- , C_2NH^- , C_2O^- , C_2OH^- , CHO_2^- suggérerait la présence de composés organiques oxygénés et azotés.

Des signatures relatives à des anions soufrés : S^- ($m/z = 31,98 \text{ Da/q}$), SO^- ($m/z = 47,97 \text{ Da/q}$), SO_2^- ($m/z = 63,96 \text{ Da/q}$), SO_3^- ($m/z = 79,95 \text{ Da/q}$), et phosphorés : P^- ($m/z = 30,97 \text{ Da/q}$), PO^- ($m/z = 46,97 \text{ Da/q}$), PO_2^- ($m/z = 62,96 \text{ Da/q}$), PO_3^- ($m/z = 78,95 \text{ Da/q}$) sont observées. Ils sont compatibles avec la détection d'acides phosphoniques et sulphoniques lors des analyses de la phase soluble de Murchison. Les composés soufrés peuvent également provenir de la matière organique insoluble.

Conclusion

Le spectre de masse en mode négatif de Murchison est principalement composé de signatures issues de la fragmentation de composés plus lourds. Celles-ci ne nous permettent pas d'identifier la présence de molécules particulières dans le grain de cette météorite. De plus, ces signatures sont également présentes dans le spectre du « blanc ».

Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon

Les principaux résultats obtenus lors de l'interprétation des spectres de masse d'ions positifs et négatifs de l'échantillon du grain de Murchison sont présentés dans le Tableau 24.

	Mode de l'instrument	
	positif	négatif
Famille	CHN	CHO
Motif de répétition	aucun	
Molécule identifiée	aucune	

Tableau 24: Résumé des principales caractéristiques de l'échantillon de Murchison

5.4.2.d Conclusion

L'interprétation des spectres de masse d'ions positifs et négatifs de l'échantillon de Murchison analysé n'a pas mis en évidence la présence de molécules particulières. En effet, aucun ion pseudo-moléculaire n'a été identifié ni dans le mode positif, ni dans le mode négatif.

Pour le mode positif de l'instrument, des fragments associés principalement à des ions de type C_xH_y ont été détectés. Néanmoins, l'origine n'est pas certaine. La présence d'ions associés à des composés azotés a aussi été mise en évidence. Les spectres d'ions négatifs aussi sont constitués d'ions issus de molécules organiques probablement différentes de celles qui contribuent au spectre de masse d'ions positifs. L'analyse du grain de la météorite de Murchison avec un instrument similaire à COSIMA conduit à des résultats très parcellaires et bien moins détaillés que ceux obtenus jusqu'à présent avec d'autres techniques. Ces résultats témoignent de la difficulté d'interprétation à laquelle nous serons peut être confrontés en 2014. Il faut cependant espérer qu'il s'agisse d'un cas extrême. En effet, Murchison ne contient qu'environ 2% de matière organique alors que certains modèles prédisent que les grains cométaires sont composés à 50% de matière organique (Greenberg, 1998) et que certains grains analysés en 1986 de la comète de Halley étaient entièrement carbonés (Fomenkova et al., 1994).

5.5 Conclusion

L'analyse de ces trois échantillons représentatifs de la matière organique cométaire, avec un instrument ayant un pouvoir de résolution semblable à celui de COSIMA, a mis en évidence plusieurs problèmes :

- L'identification d'ions pseudo-moléculaires n'est pas forcément évidente parmi la multitude de pics présents dans les spectres de masse mesurés.
- La résolution en masse n'est pas suffisante pour déterminer de manière non-équivoque la nature de tous les pics présents dans les spectres de masse d'échantillons inconnus.
- Les résultats obtenus peuvent ne pas refléter la nature exacte de l'échantillon.
- La contamination est un véritable problème si l'intensité des signatures organiques est trop faible.

L'analyse des polymères de HCN a mis en évidence que bien qu'analysant l'échantillon sans transformation préalable de celui-ci, les résultats obtenus sont plutôt inattendus, surtout lorsque l'on a connaissance des résultats obtenus avec d'autres techniques comme la microanalyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge ou l'instrument de spectrométrie de masse : LTQ-Orbitrap qui montrent la richesse des polymères de HCN en atome d'azote. De plus, la similarité des signatures présentes dans les spectres de masse des polymères de HCN et de l'acide stéarique, nous laissent penser que la détection des polymères de HCN risque de ne pas aboutir avec un instrument tel que COSIMA.

Les spectres d'ions positifs du résidu organique, synthétisé durant le réchauffement d'analogues de glaces cométaires irradiées, ont confirmé la présence de HMT dans celui-ci. Le HMT est un composé clé à rechercher dans les grains de 67P/CG. Ce type de matériau semble facilement analysable avec un instrument comme COSIMA.

L'analyse du grain de Murchison a mis en évidence que la caractérisation de composés organiques dans une matrice majoritairement minérale est difficile. D'autant plus lorsque les signatures des contaminants peuvent interférer avec les signatures propres de l'échantillon. Néanmoins dans le cas de l'analyse de grains cométaires, la composante organique devrait être plus abondante

Chapitre 6 : Sur la possible détection du polyoxyméthylène avec COSIMA

Le polyoxyméthylène (POM, $(\text{H}_2\text{CO})_n$) est un des composés clés à rechercher avec COSIMA. En effet, sa présence et sa décomposition ont été proposées pour expliquer le profil de densité du formaldéhyde dans la coma de la comète de 1P/Halley (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006) ainsi que l'évolution héliocentrique du formaldéhyde gazeux dans Hale-Bopp (Fray et al., 2006). Pour ces dernières comètes, il représente une source distribuée : son taux de production ne peut être interprété uniquement par la sublimation des glaces du noyau. La dégradation thermique du POM, sous forme solide dans les grains éjectés du noyau, en formaldéhyde gazeux, est un scénario qui permet d'expliquer les observations et la modélisation de la chimie du formaldéhyde dans la coma (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006).

Néanmoins le POM n'a jamais été détecté directement dans les comètes. En effet, la spectroscopie infrarouge ne permet pas sa détection du fait de recouvrements entre les bandes spectrales du POM et celles des silicates à $10\text{ }\mu\text{m}$ (Vanysek & Wickramasinghe, 1975). De plus, les analyses par spectrométrie de masse effectuées par PUMA et CIDA n'ont jamais mis en évidence sa présence dans les grains cométaires. Cependant il est synthétisé durant la photolyse UV et le traitement thermique d'analogues de glaces cométaires ou interstellaires (Schutte et al., 1993a; 1993b; Bernstein et al., 1995). Il est donc tout à fait légitime d'imaginer que du POM soit présent dans les grains des comètes, et donc de la comète 67P/CG.

Sa présence sur ceux-ci reste néanmoins toujours à confirmer. La future mission Rosetta sera susceptible de nous apporter de nouveaux éléments de réponses. Parmi toutes les expériences à bord de la sonde Rosetta, seuls quatre instruments (VIRTIS, COSAC, MODULUS-Ptolemy et COSIMA) vont tenter de caractériser la nature chimique de la matière organique réfractaire de haut poids moléculaires. COSIMA est sûrement l'instrument le plus approprié pour le détecter directement dans les grains de la comète 67P/CG.

VIRTIS (Visible InfraRed Thermal Imaging Spectrometer) est un spectromètre imageur visible et infrarouge à bord de l'orbiteur de Rosetta. Son objectif est d'étudier aussi bien la surface du noyau que les gaz et les poussières de la coma (Coradini et al., 2007). Il est constitué de deux instruments : VIRTIS-M qui est un spectromètre-imageur visible et proche infrarouge qui sondera la comète entre 0,220-1,046 μm et 0,952-5,059 μm (soit entre 45454-9560 cm^{-1} et 10504-1977 cm^{-1}) et VIRTIS-H qui est un spectromètre infrarouge dont la gamme spectrale s'étend de 1,88 μm à 5,03 μm (5319 à 1988 cm^{-1}). Les signatures principales du POM se situant autour de 10 μm (1000 cm^{-1}), VIRTIS n'est donc pas l'instrument le mieux adapté pour le détecter.

COSAC (COmetary Sampling And Composition) et MODULUS-Ptolemy (Methods Of Determining and Understanding Light elements from Unequivocal Stable isotope compositions), deux expériences présentées au chapitre 2, vont tenter d'analyser le matériau de la surface et de la sous surface du noyau de la comète 67P/CG, ainsi que les gaz émis par celui-ci. Leurs analyses ne pourraient résulter qu'en une détection indirecte du POM car elles nécessitent que les échantillons solides soient chauffés à des températures auxquelles le POM se décompose en formaldéhyde. De ce fait, seuls des excès en formaldéhyde peuvent être mesurés.

COSIMA (Cometary Secondary ion mass analyser) décrit au chapitre 2 (§2.2.4) est vraisemblablement l'instrument le plus approprié pour détecter directement du POM dans les grains de la comète 67P/CG. En effet, ce spectromètre de masse permettra une analyse directe des grains cométaires collectés (sans chauffage préalable).

6.1 Problématique sur la détection du POM par un instrument de type COSIMA

Le POM est le terme générique employé pour désigner les polymères du formaldéhyde. En fonction de sa longueur de chaîne (nombre de monomères) et de son groupe terminal, le polyoxyméthylène a des désignations et des propriétés différentes. Généralement son groupe terminal est une fonction hydroxyle (OH) qui lui confère la formule $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ avec n le nombre de monomères (Walker, 1964). Deux autres groupes terminaux communs sont la fonction méthyl-éther (CH_3O) et acétate (CH_3CO), qui mènent respectivement aux

formules $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{COCH}_3$ (Bevington & May, 1964; Pchelintsev et al., 1988).

Ces différences lui confèrent des propriétés chimiques différentes comme la stabilité thermique. Par exemple, le POM ayant OH comme groupe terminal est thermiquement moins stable que celui ayant un groupement acétate en tant que groupe terminal. La décomposition thermique du POM (jusqu'à 530 K) est induite par un mécanisme de « fermeture éclair » (unzipping) initié en fin de chaîne, formant du formaldéhyde comme unique produit de réaction (Zimmermann & Behnisch, 1982). N'ayant jamais été détecté au cours des précédentes missions cométaires, par les différents instruments embarqués, il est difficile de spéculer sur la nature exacte du groupement terminal d'un POM cométaire.

A cause de l'instabilité thermique du POM, les températures que les grains cométaires vont rencontrer dans l'expérience COSIMA sont à prendre en considération afin de proposer un planning d'opération adapté pour sa détection. La Figure 100 présente le schéma de COSIMA tel qu'il a déjà été décrit au chapitre 2 (§2.2.4), et auquel ont été rajoutées les températures des différents sous-systèmes qui le composent.

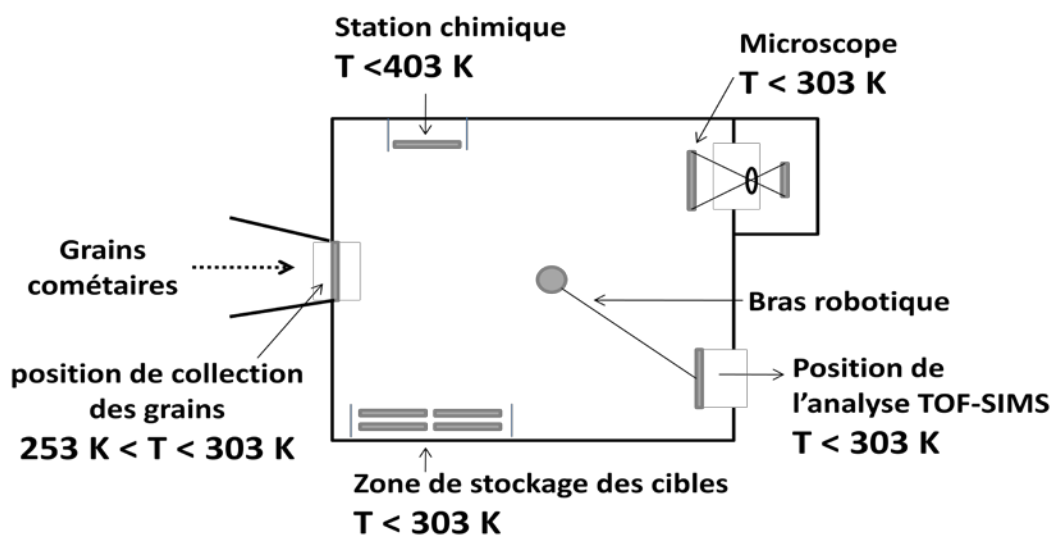


Figure 100 : Vue schématique de COSIMA basée sur (Kissel et al., 2007).

Comme le montre la Figure 101, entre leur collecte et leur analyse, les grains cométaires auront une température comprise entre 253 et 303 K. En fonction de leurs positions à l'intérieur de COSIMA, les cibles peuvent être soumises à des températures différentes : dans la zone de stockage, la température sera en dessous de 303 K (Kissel et al., 2007).

Quand les cibles sont amenées à la position de collecte des grains cométaires, la température peut descendre jusqu'à 253 K (température la plus basse qu'elles peuvent atteindre). Après la collecte, les cibles sont déplacées juste devant le microscope optique pour localiser la position des grains et ensuite juste devant le TOF-SIMS pour leur analyse. La température aux positions du microscope et du TOF-SIMS devrait aussi être en dessous de 303 K. A l'intérieur de la station chimique, les cibles, et donc les particules, peuvent être chauffées jusqu'à 403 K.

Comme le POM est thermiquement instable dans cette gamme de températures, un stockage de longue durée des cibles sans aucune analyse pourrait compromettre sa détection. En effet, il pourrait complètement disparaître avant l'analyse des grains. Il faut donc tenir compte :

- du planning d'opérations de COSIMA
- du délai minimum nécessaire pour programmer de nouvelles commandes dans COSIMA depuis la Terre

Actuellement, la trajectoire des orbites de la sonde autour du noyau, ainsi que le planning des opérations après l'atterrissage de PHILAE sur le noyau de 67P/CG sont discutés à l'ESA. De ce fait, toutes les opérations qui seront effectuées par COSIMA ne sont pas encore parfaitement planifiées, comme le temps entre la collecte et l'analyse des grains. Le délai normal entre une nouvelle opération de programmation depuis la Terre et son application par COSIMA est d'environ une semaine.

Afin d'évaluer la capacité de COSIMA à détecter du polyoxyméthylène dans les grains de la comète 67P/CG, des analyses TOF-SIMS, ainsi qu'une étude de sa cinétique de dégradation ont été réalisées. Les objectifs sont de mesurer des spectres de référence et de paramétrer le temps de vie de la molécule en vue de définir une stratégie opérationnelle de détection du POM dans les grains cométaires.

6.2 Instruments et méthodes

6.2.1 Techniques utilisées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour mener à bien cette étude : la technique TOF-SIMS et la spectroscopie IRTF. Les instruments utilisés ont été décrits dans le chapitre 3 respectivement au paragraphe 3.1.1 et 3.3.3.a. La méthode de préparation des échantillons pour l'analyse TOF-SIMS est la méthode dite des dépôts simples également présentée dans le chapitre 3 (§3.2.2.a)

L'analyse TOF-SIMS a été vouée à la caractérisation de signatures spécifiques des échantillons étudiés en vue de faciliter leur possible détection avec COSIMA dans les grains cométaires.

La spectroscopie à IRTF a été utilisée pour comparer les deux types de POM de cette étude (un POM d'origine commerciale et un autre synthétisé en laboratoire). Cette technique a aussi été dédiée à la vérification de la répétabilité des synthèses de nos analogues de laboratoire et au suivi de l'évolution du POM en fonction du temps lors des études cinétiques.

Afin de mesurer le spectre infrarouge du POM commercial, celui-ci a été mélangé avec du KBr, puis pressé afin de former des pastilles. Son spectre a été mesuré avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres des analogues de laboratoire ont été mesurés à l'intérieur de l'enceinte cryogénique d'OREGOC sur une fenêtre en CsI ou MgF_2 , où ils ont été synthétisés (cf. chapitre 3 §3.3). La résolution de ces spectres est de 0.5 cm^{-1} .

6.2.2 Echantillons

J'ai sélectionné deux types de POM pour ces analyses. Le premier est un produit commercial fourni par Prolabo. C'est un paraformaldéhyde dont la formule est la suivante : $(\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H})$ avec n compris entre 6 et 100 et dont la pureté est supérieure à 99,5%. Au cours de ce chapitre, il sera nommé "POM Com". Le second échantillon de POM utilisé ("POM Lab") est un analogue de laboratoire synthétisé grâce au dispositif OREGOC, dans des conditions représentatives de la chimie interstellaire et des glaces cométaires. Plusieurs synthèses,

décrites dans le chapitre 3 (§ 3.4.2.b), ont été réalisées. Les spectres infrarouges des mélanges de glaces à 20 K avant la synthèse du POM sont présentés dans la Figure 101.

Le POM synthétisé durant le réchauffement de ces glaces est ensuite retiré de l'enceinte cryogénique pour des analyses TOF-SIMS ou laissé à l'intérieur puis chauffé à différentes températures (Tableau 25) afin de mesurer sa vitesse de disparition, et donc son temps de vie en fonction de la température.

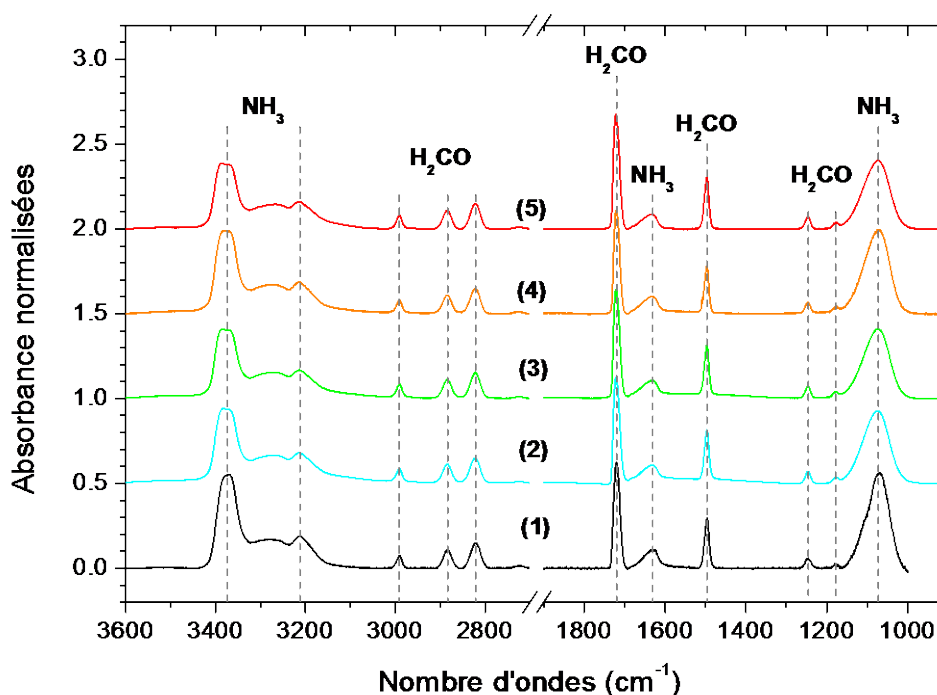


Figure 101: Spectres IR du dépôt de glaces à 20 K pour les 5 expériences présentées dans le tableau 1. Toutes les absorbances ont été normalisées à 0.15 à 2822 cm^{-1} afin de comparer le ratio $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$.

Pour toutes les synthèses, un rapport $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$ proche de 0.5 a été choisi. Dans ces conditions, la conversion du formaldéhyde en POM s'est avérée efficace. En effet, d'après les résultats de Schutte et al.(1993a) sur le rendement de production du POM en fonction du rapport initial $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$, la quantité de POM produite est maximum pour un rapport $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$ voisin de l'unité.

N°	Commentaire		Rapport H ₂ CO : NH ₃	Rapport des bandes IR du POM		
	Nature du POM	Experience		903/1238	1099/1238	2900/1238
A	POM Com	Analyse TOF SIMS	ND	16.7	7.4	1.8
1	POM Lab	Analyse TOF SIMS	0.35	ND	8.2	2.6
2	POM Lab	Décomposition T=320K	0.55	17.7	6.9	2.4
3	POM Lab	Décomposition T=330K	0.57	18.1	6.9	2.5
4	POM Lab	Décomposition T=340K	0.50	17.2	6.7	2.5
5	POM Lab	Décomposition T=350K	0.63	24.8	7.9	2.7

Tableau 25: Paramètres des expériences: rapport pour le mélange de glace H₂CO:NH₃ et quelques propriétés spectroscopiques du POM synthétisé. ND : Non Déterminé.

Le rapport moléculaire initial est calculé à partir des spectres infrarouges en intégrant les bandes de vibration pour estimer la densité de colonne de H₂CO et de NH₃ d'après leurs intensités de bandes intégrées (IBI) fournie par la littérature. Pour NH₃, l'IBI à 1070 cm⁻¹ est de 1.7×10^{-17} cm.molécule⁻¹ (D'Hendecourt & Allamandola, 1986) et pour le formaldéhyde, elle est de 3.7×10^{-18} cm.molécule⁻¹ à 2820 cm⁻¹ (Schutte et al., 1993b). Afin d'obtenir des POM identiques pour chaque expérience, j'ai cherché à déposer des mélanges H₂CO : NH₃ dans des rapports voisins de concentrations (Tableau 25).

Caractérisation du POM par spectroscopie IRTF

La spectroscopie à transformée de Fourier a aussi été utilisée pour comparer les deux types de POM de cette étude.

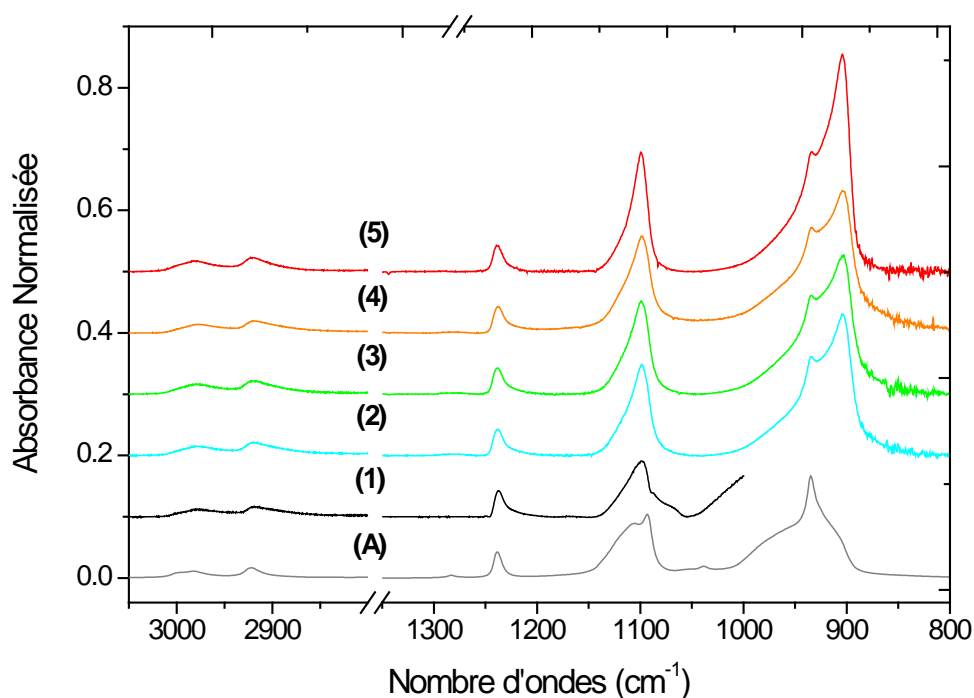


Figure 102: Spectres IR de POM à 293 K. Le spectre (A) est celui du “POM Com” et ceux notés (1-5) sont ceux des 5 expériences présentées dans le Tableau 25. Toutes les absorbances ont été normalisées à 0.043 à 1238 cm^{-1} . L'expérience n°1 a été réalisée sur une fenêtre en MgF_2 , qui absorbe le rayonnement IR en dessous de 1000 cm^{-1} .

La Figure 102 présente les spectres infrarouges du “POM Com” (A) et des “POM Lab” synthétisés (1-5). Le Tableau 26 liste la position des bandes infrarouges des deux types de POM ainsi que leurs attributions d’après Tadokoro et al. (1963) et Schutte et al. (1993b).

Si l’on compare leurs spectres IR, des différences sont observées entre les deux types de POM (Figure 102). Par exemple, les signatures majeures sont localisées à 903 cm^{-1} et 935 cm^{-1} pour le “POM Lab” et le “POM Com” respectivement. Cette différence peut être interprétée par une réorganisation à l’état solide de la structure du POM induite par la pression que subit l’échantillon commercial conditionné à l’intérieur des pastilles en KBr (Terlemezyan et al., 1978).

Pour quantifier le POM, quatre bandes intenses, localisées à 903, 1099, 1238 et 2900 cm^{-1} , ont été intégrées. Entre 3025 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , les spectres IR du POM présentent deux signatures qui sont très proches. L’aire intégrée à 2900 cm^{-1} correspond à l’intégration de ces deux bandes. Les rapports de ces aires sont donnés dans le Tableau 25. Ces valeurs nous montrent que les structures des différents « POM Lab » synthétisés sont similaires.

mode de vibration	POM Com v (cm ⁻¹)	POM Lab v (cm ⁻¹)	Intensité
CH ₂ (rotation)-COC (allongem. sym.)		903	f
COC (allongem. sym.) + CH ₂ (rotation)	935	935	f
Non attribué	980		p
Non attribué	1038		f
COC (allongem. antisym.)-OCO (déform.)	1093		f
COC (allongem. sym.) + CH ₂ (rotation)		1099	f
Non attribué	1106		f
CH ₂ (rotation)+COC (déform.)-COC (allongem. sym.)	1238	1238	p
CH ₂ (torsion)	1283	1283	p
CH ₂ /CH ₃ (déform.)	1382	1382	p
CH ₂ /CH ₃ (déform.)	1433	1433	p
CH ₂ /CH ₃ (déform.)	1469	1469	p
CH (allongem.)	2789	2790	m
CH (allongem.)	2922	2920	m
CH ₂ (allongem. antisym.)	2982	2979	m
Non attribué	2998		m

Tableau 26 : Attribution des signatures infrarouges du POM (Tadokoro et al., 1963; Schutte et al., 1993b) f, m et p correspondent à des intensités respectivement fortes, moyennes et petites.

6.3 Caractérisation par TOF SIMS du POM

6.3.1 Spectre dans le mode positif de l'instrument

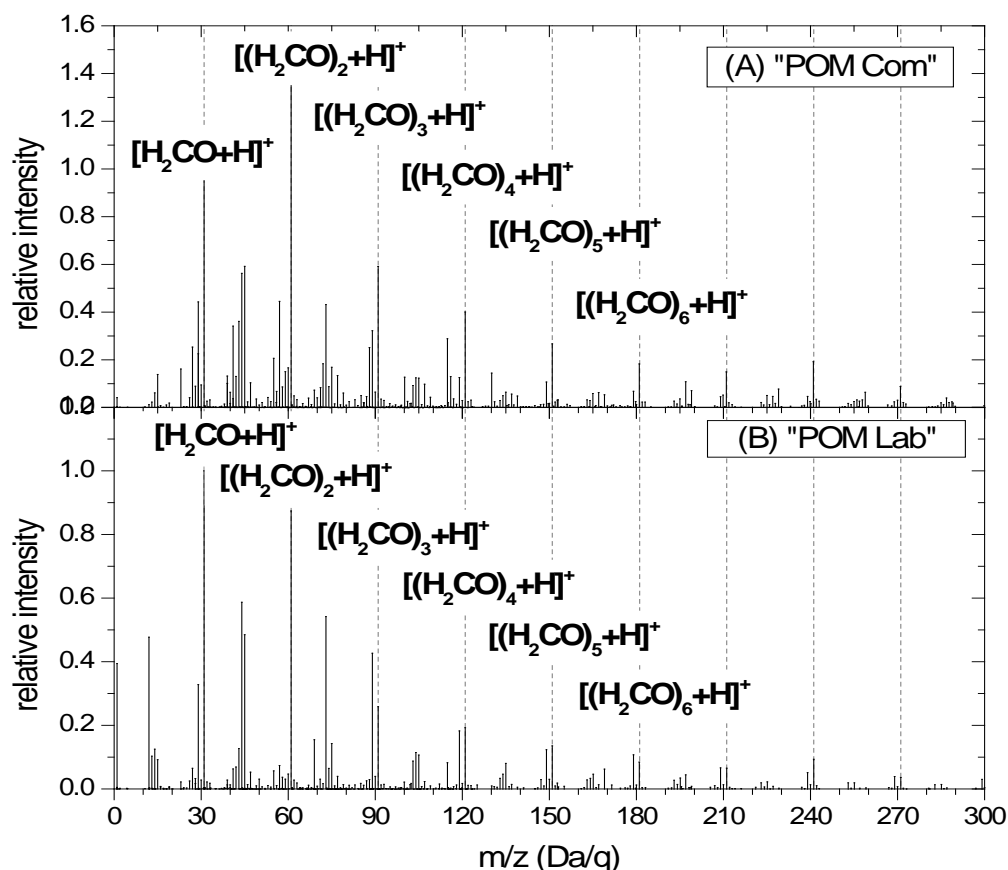


Figure 103 : Spectres de masse positifs de "POM Com"(A) et de "POM Lab"(B). Ces figures représentent l'intensité relative en fonction du rapport m/z (Da/q). Les spectres de masse sont normalisés à l'intensité du pic à la masse 31. Avant normalisation l'intensité respective des pics prépondérants était respectivement de 16152 coups et de 12244 coups. Leur durée d'acquisition respective est de 1h05 minutes et de 1h50 minutes.

La Figure 103 présente les spectres de masse d'ions positifs de « POM Com » et de « POM Lab » de 1 à 300 Da/q (les spectres entre 1 et 600 Da/q, sont présentés dans l'annexe 1). Comme nous l'avons vu précédemment, chaque pic peut être associé à une ou plusieurs formules brutes compte tenu de la résolution en masse de l'instrument. En effet, plus la masse est importante, plus le nombre de possibilités augmente. Dans ce cas, comme la nature de l'échantillon est connue, l'attribution des formules brutes est plus facile et relativement sûre. Cependant compte tenu de la faible intensité et de la forme des pics (large) après 300 Da/q, les attributions basées sur les masses mesurées sont difficiles. Néanmoins, tous ces pics peuvent raisonnablement être associés au polyoxyméthylène.

Les pics les plus intenses des deux spectres sont associés au monomère à la masse $[(\text{H}_2\text{CO}) + \text{H}]^+$ et aux oligomères aux masses $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H}]^+$. Des pics reliés à la fragmentation des oligomères sont aussi détectés comme par exemple $[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{OH}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{O}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{CH}_2]^+$ and $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{C}]^+$. Les différentes familles de pics sont présentées dans le Tableau 27. Les pics appartenant à une famille sont séparés de $m/z = 30.01 \text{ Da/q}$, ce qui est caractéristique du spectre positif de POM.

Les deux spectres de POM présentent des signatures communes, néanmoins les intensités relatives de ces pics sont différentes. Par exemple, les intensités relatives des pics reliés à la famille $[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$ sont plus importantes pour “POM Lab” que pour “POM Com”. Ceci pourrait être expliqué par une structure chimique différente des deux POM. La structure du POM Lab rendrait la formation de l’ion $[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$ plus fréquente sous l’effet du faisceau d’ions primaires.

Famille	POM Com			POM Lab		
	Nombre de membres	Gamme de n pour les molécules identifiées	n pour la plus intense des molécules	Nombre de membres	Gamme de n pour les molécules identifiées	n pour la plus intense des molécules
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H}]^+$	10	1 à 10	2	10	1 à 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$	10	1 à 10	1	10	1 à 10	3
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{C}]^+$	10	1 à 10	1	8	1 à 9	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{CH}_2]^+$	10	1 à 10	1	10	1 à 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{O}]^+$	10	1 à 10	1	10	1 à 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{OH}]^+$	10	1 à 10	1	10	1 à 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$	10	1 à 10	1	10	1 à 10	1

Tableau 27: Signatures majeures identifiées dans les spectres à partir de leur masse, listées en familles. Seuls les pics entre 1 et 300 Da/q sont pris en compte dans ce tableau car au delà de 300 Da/q, l’attribution de formule brute à partir des centroïdes des pics est difficile à cause de la faible intensité de ceux-ci et de leur largeur. Le nombre de membres correspond au nombre de molécules que contient une famille. Ce tableau est inspiré de celui figurant dans (Bonnet et al., submitted) pour les polymères de HCN.

6.3.2 Spectre dans le mode négatif de l'instrument

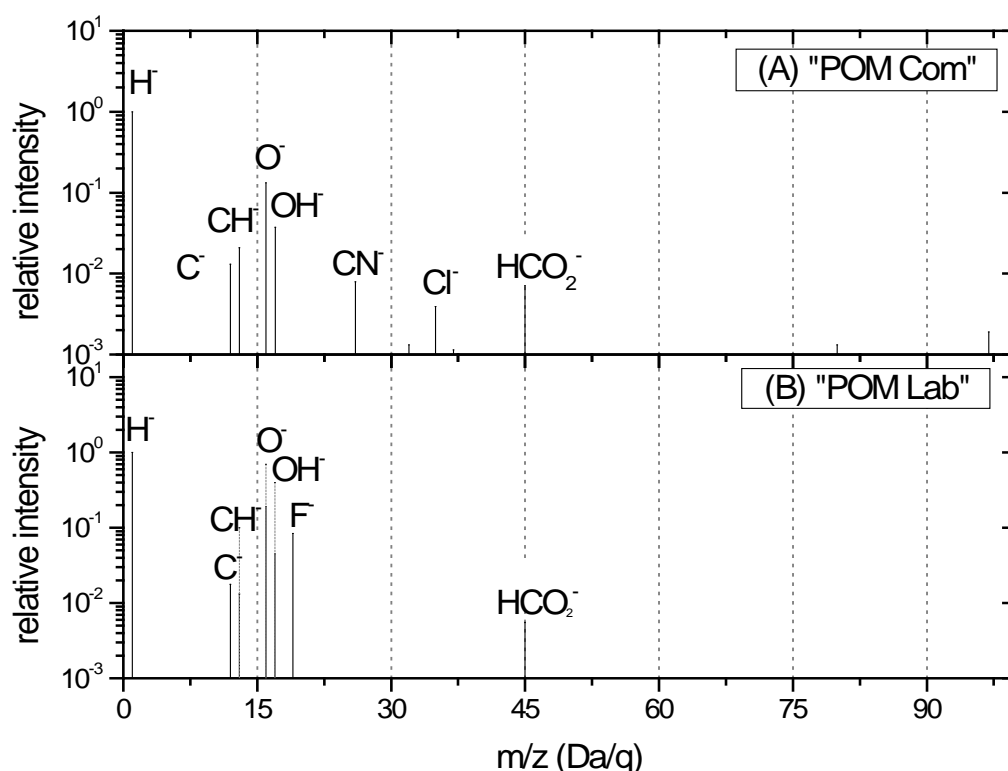


Figure 104: Spectres de masse d'ions négatifs de "POM Com" (A) et "POM Lab" (B). Ces figures représentent l'intensité relative (échelle logarithmique) en fonction du rapport m/z (Da/q). Les spectres de masses sont normalisés à l'intensité du pic à la masse 1.008 Da/q.

La Figure 104 présente les spectres de masse négatifs du "POM Com" (A) et du "POM Lab" (B). Ces deux spectres sont assez similaires. Leurs signatures majeures sont celles des ions hydrogène, oxygène et hydroxyle. Ils présentent aussi des pics attribués aux ions C^- , CH^- et HCO_2^- à $m/z = 45.00$ Da/q. Dans le spectre de « POM Lab », un pic associé au fluor est observé. Il provient vraisemblablement de la fenêtre en MgF_2 sur laquelle l'échantillon a été synthétisé. Dans le spectre de « POM Com », des pics liés aux ions cyanure et chlore (CN^- et Cl^-) sont détectés. Ils sont associés à de la contamination présente sur la cible.

A l'exception des ions F^- , CN^- et Cl^- , tous les pics détectés sont caractéristiques de n'importe quels composés organiques oxygénés. Ils ne permettent pas une identification non-ambigüe du POM. Si l'on ne possède que les spectres d'ions négatifs, il n'est pas possible d'identifier clairement la présence de ce composé.

Cependant, il faut souligner que le spectre d'ions négatifs fourni par la librairie de spectre SIMS statique 4 (2006) est différent de ceux que j'ai réalisés : leur pic majeur est lié à l'anion HCO_2^- à la $m/z = 45.00 \text{ Da/q}$ et il présente une alternance de pics, séparé de 30 Da/q , entre 45 à 435 Da/q . Mais ces différences ne sont pas surprenantes. En effet, la source d'ions primaires utilisée pour ces deux expériences est différente : mes analyses ont été réalisées avec un canon à ions d'indium tandis que celles de la librairie SIMS statique ont été réalisées avec un canon à ions de césium, qui améliore la production d'ions négatifs de l'échantillon (Hill, 2001). La préparation d'échantillon était aussi différente : pour le spectre de masse de la librairie, l'échantillon de POM a été nettoyé dans du n-hexane et du méthanol avant d'être déposé.

6.4 Stratégie pour détecter du POM dans des spectres de mélanges complexes

D'après les mesures dans l'environnement de la comète 1P/Halley, et les échantillons rapportés par la mission Stardust, les grains de la comète 67P/CG seront très probablement constitués d'un mélange complexe de minéraux et de composés organiques. La détection du POM dans les spectres de masse obtenus par COSIMA sera compliquée du fait du mélange. Cependant, comme nous venons de le voir, ce composé présente des signatures spécifiques : les spectres positifs sont constitués d'une alternance régulière de pics séparés de 30.011 Da/q .

Afin d'améliorer notre capacité à détecter sa présence dans les spectres de COSIMA, j'ai utilisé le programme, présenté dans le chapitre 3 (§ 3.4.2), permettant de repérer des motifs de répétition dans les spectres de masse.

Les résultats obtenus à partir de ce programme sont présentés dans la Figure 105. Ces histogrammes représentent la somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics. L'intervalle entre chaque différence de masse est de 0.005 Da/q .

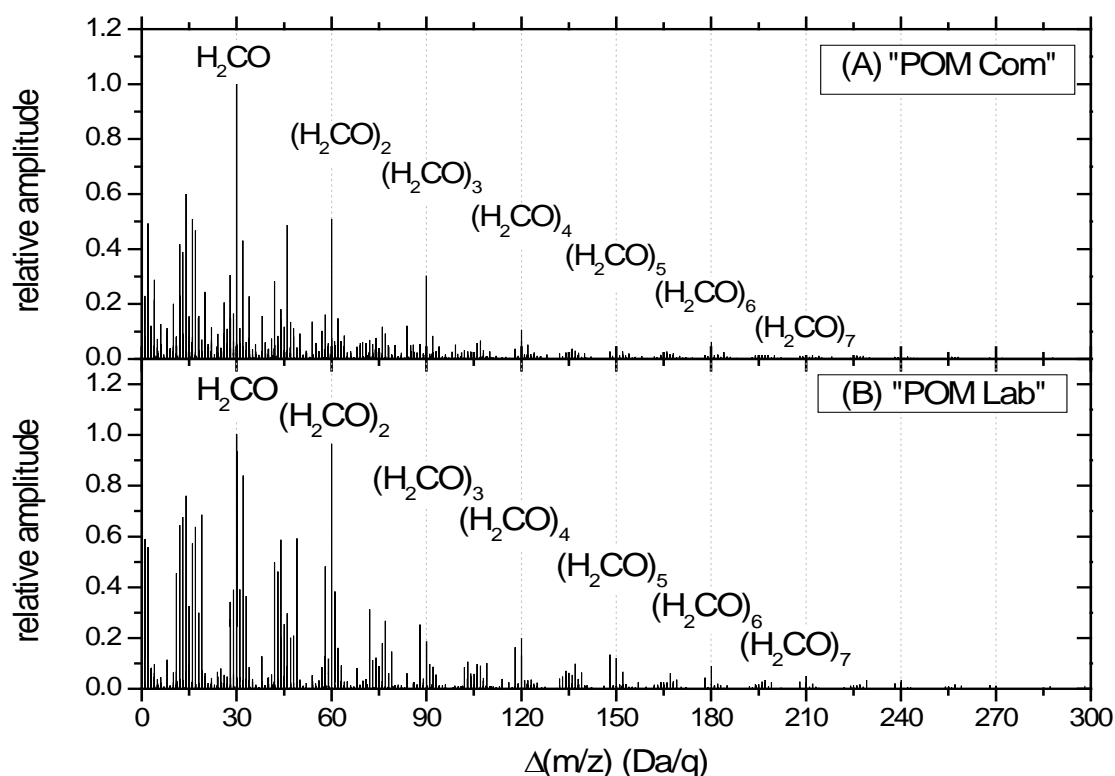


Figure 105: Somme du produit des intensités entre chaque paire de pics en fonction des différences en masse entre chaque paire de pics pour « POM Com » (A) and « POM Lab » (B). La Figure A ("POM Com") est normalisée à l'amplitude du pic à $\Delta(m/z) = 30.013$ Da/q. La Figure B ("POM Lab") est normalisée à l'amplitude du pic à $\Delta(m/z) = 30.008$ Da/q. L'échantillonnage est de 0.005 Da/q.

Ces histogrammes présentent des pics jusqu'à 270 Da/q et certains d'entre eux, comme observé sur les spectres de masse, sont séparés de 30.01 Da/q. Pour ces deux histogrammes, le pic le plus intense est celui localisé à la masse 30 Da/q. Des différences peuvent aussi être observées. Par exemple, l'intensité du pic à $\Delta(m/z) = 60$ Da/q est plus importante pour "POM Lab" que pour "POM Com" (Figure 105).

L'un des bénéfices de ce programme est la diminution de la largeur des pics des histogrammes, entraînant une augmentation artificielle de la résolution. En effet, si l'on compare la FWHM des pics des spectres de masse originels à celle des pics correspondant dans les histogrammes, on observe une diminution de la valeur de la FWHM pour les histogrammes. Ceci est illustré dans la Figure 106 pour les pics à une masse entière de 30 et 31 Da/q dans l'histogramme et le spectre de masse original respectivement.

Le pic à une masse entière de 31 dans le spectre de masse de "POM Lab" est caractérisé par un centroïde à $m/z = 31.02$ Da/q et une FWHM de 0.03 alors que le pic à une masse nominale de 30 dans l'histogramme de "POM Lab" caractérisé par un centroïde à $m/z =$

30.01 Da/q et une FWHM de 0.02. Ce traitement mathématique augmente artificiellement la résolution d'un facteur 2 pour "POM Lab" et d'un facteur 4.4 pour "POM Com", ce qui permet une attribution de formule brute plus simple.

Par exemple, le pic relié au monomère du POM dans le spectre de masse ($m/z = 31.02$ Da/q) peut être associé à 7 ions : CH_3O^+ ($m/z = 31.02$ Da/q, ion pseudo-moléculaire du monomère du POM), CF^+ ($m/z = 31.00$ Da/q), SiH_3^+ ($m/z = 31.00$ Da/q), NOH^+ ($m/z = 31.01$ Da/q), AlH_4^+ ($m/z = 31.01$ Da/q), N_2H_3^+ ($m/z = 31.03$ Da/q) et CH_5N^+ ($m/z = 31.03$ Da/q) en tenant compte de la résolution en masse (à $m/z = 31.02$ Da, $\Delta m = 0.03$ Da/q). Tandis que celui de l'histogramme peut être associé seulement à deux molécules : le POM ou le polymère d'hydruure d'aluminium.

Le polymère d'hydruure d'aluminium $(\text{AlH}_3)_n$, nommé alane, est utilisé en tant que réducteur en chimie organique. La « masse » de son monomère ($m/z = 30.01$ Da/q) interfère avec celle du formaldéhyde à la résolution instrumentale. Cependant ce composé n'existe que sous deux formes : en tant que monomère et dimère. Par leur calcul de chimie théorique, Kawamura et al (2003) ont toutefois montré que $(\text{AlH}_3)_n$ (avec n allant jusqu'à 4) pouvait former des structures cycliques ou polymériques stables. Etant donné que les histogrammes présentent une alternance de pics entre 30 à 270 Da/q, il est donc impossible que la fragmentation de $(\text{AlH}_3)_n$ en soit responsable. Le polyoxyméthylène est donc le seul candidat possible pour expliquer cette alternance particulière de pics.

Les signatures spécifiques observées dans les histogrammes peuvent être interprétées par la perte des mêmes fragments (H, C, CH_2 , O, OH, H_2O and H_2CO) pour tous les oligomères de POM sous l'effet du bombardement d'ions primaires. La différence remarquée à $\Delta(m/z) = 60$ Da/q entre les deux histogrammes pourrait être entraînée par la perte préférentielle du dimère lors de la fragmentation de « POM Lab ». De plus, pour "POM Lab", une séquence de pics à $\Delta(m/z)$ équivalent à $[(\text{H}_2\text{CO})_n - 2\text{H}]$ est aussi observée. Elle pourrait être due à une plus forte intensité des pics aux « masses » $[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$ dans son spectre de masse.

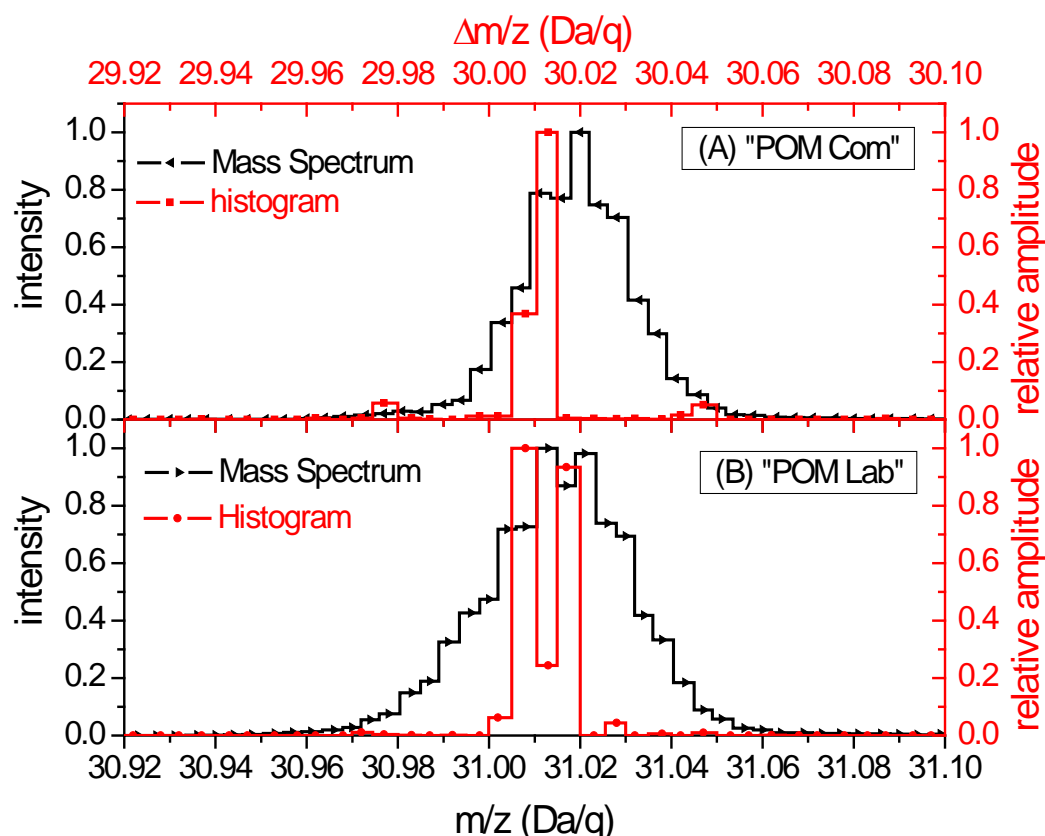


Figure 106: Superposition des résultats du programme (rouge) et des spectres de masse originels (noir) pour “POM Com” (A₄) et “POM Lab” (B₄). Les figures sont centrées sur le pic lié au formaldéhyde. Les spectres de masses représentent l’intensité relative en fonction du rapport m/z (Da/q). Ils sont normalisés à l’intensité du pic à $m/z = 31.020$ Da/q pour “POM Com” et à $m/z = 31.013$ Da/q pour “POM Lab”. Les histogrammes correspondent aux amplitudes relatives en fonction de $\Delta(m/z)$. Ils sont normalisés à l’intensité du pic à $\Delta(m/z) = 30.013$ Da/q pour “POM Com” et à $\Delta(m/z) = 30.008$ Da/q pour “POM Lab”.

Cette méthode a été testée uniquement sur des spectres de masses de polyoxyméthylène pur et semble permettre son identification. Néanmoins, afin de vérifier sa validité pour COSIMA, il sera nécessaire de la tester sur des spectres de mélanges contenant du POM. Lorsque nous avons synthétisé l’analogue de matière organique cométaire avec OREGOC, nous espérions pouvoir détecter à la fois du POM et du HMT. Néanmoins, comme nous l’avons vu au chapitre précédent, le POM n’a pas été détecté. Nous n’avons pas pu tester cette méthode sur un mélange contenant du POM.

6.5 Etude expérimentale de la cinétique de dégradation du POM

Le polyoxyméthylène à l'état solide subit une décomposition thermique en formaldéhyde gazeux à partir de 255 K (Grassie & Roche, 1968; Zimmerman and Behnisch, 1982; Fray et al., 2004). Entre la collecte des grains cométaires et leur analyse, les grains vont être conservés à des températures pouvant atteindre 303 K (Kissel et al., 2007). C'est pourquoi, si le POM est présent dans les grains de la comète 67P/CG, il pourrait totalement se décomposer avant l'analyse. Afin de contraindre le moment où les grains cométaires doivent être analysés pour maximiser les chances de le détecter, la cinétique de dégradation thermique des échantillons de POM synthétisés en réchauffant des glaces de mélange $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$, a été mesurée.

Après avoir été synthétisés, quatre échantillons de POM ont été maintenus à température constante (320, 330, 340 et 350 K) et leur évolution a été suivie par spectroscopie IRTF (Figure 107). Pour chaque expérience, les spectres infrarouges ont été acquis toutes les avec une résolution temporelle de 100 secondes et pour chaque spectre, les aires de 4 bandes vibrationnelles (903 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} and 2900 cm^{-1}) ont été mesurées. Le temps initial de décomposition correspond au temps pour lequel la température de l'échantillon devient constante. L'évolution temporelle des aires de ces 4 bandes est présentée dans la Figure 107 pour l'expérience à 320 K.

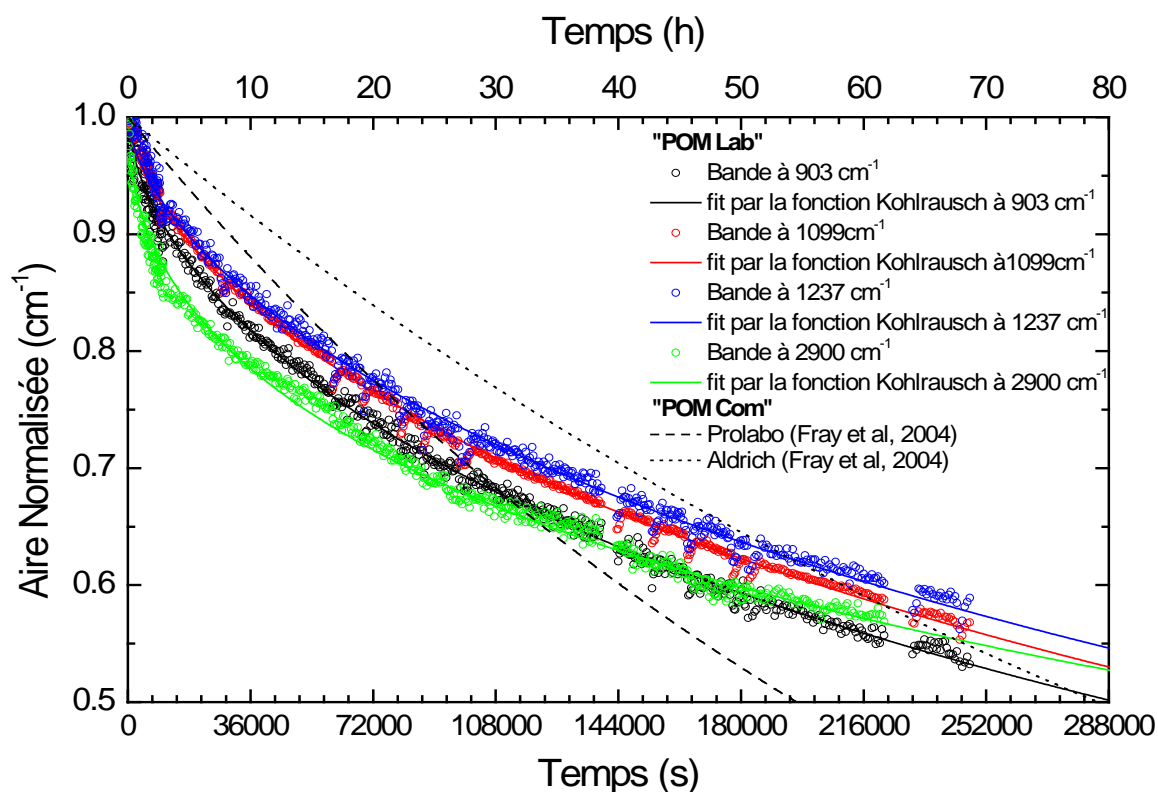


Figure 107 : Aires normalisées des quatre bandes infrarouges du POM en fonction du temps quand la température de l'échantillon est maintenue à 320 K. Les bandes à 903, 1099, 1238 et 2900 cm^{-1} sont représentées par les ronds noirs, rouges, bleus et verts respectivement. Chacune de ces bandes est aussi modélisée par la fonction de relaxation, nommée fonction Kohlrausch. Les évolutions temporelles prédites par Fray et al. (2004) de deux POM commerciaux fournis par Prolabo (ligne noire pointillée-à tirets) et Aldrich (ligne noire pointillée-points) sont représentées. Ces dernières courbes ont été calculées en faisant l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre.

Dans la Figure 107, la décomposition du POM prédite par les données publiées par Fray et al. (2004) est représentée en utilisant une cinétique du premier ordre. D'après mes données expérimentales, il peut être conclu que la dégradation thermique du POM ne suit pas une telle cinétique. En effet, le taux de disparition de « POM Lab » n'est pas constant, il diminue avec le temps. Un comportement similaire a déjà été observé pour la décomposition du POM par Grassie & Roche (1968).

Nous avons déjà mentionné que le polyoxyméthylène est le terme général pour nommer les polymères du formaldéhyde. Il a été montré par Grassie & Roche (1968) qu'il y avait une relation inverse entre la cinétique de dégradation thermique du POM et la masse moléculaire de celui-ci. Les échantillons synthétisés n'étant pas contrôlés en terme de longueur de chaîne, ils sont probablement constitués d'un mélange de polymères avec des poids moléculaires variés.

Pour chaque molécule de POM, si la dégradation thermique suit une cinétique d'ordre 1, avec une constante cinétique dépendant de la longueur de chaîne, la cinétique de dégradation de l'ensemble de l'échantillon de POM devrait être modélisée par une fonction de relaxation de Kohlrausch (Plonka & Paszkiewicz, 1996). Cette fonction est exprimée par la relation suivante :

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-(kt)^\alpha} = N_0 \cdot e^{-(t/\tau_0)^\alpha} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où $N(t)$ et N_0 correspondent au nombre de molécules de polymères dans l'échantillon (quelle que soit leur longueur) respectivement en fonction du temps et à l'instant initial respectivement, α est un paramètre de dispersion compris entre 0 et 1, k est la constante de cinétique moyenne (s^{-1}) et τ_0 le temps caractéristique de décomposition moyen (s).

La fonction de relaxation de Kohlrausch (Eq. 3), liée aux cinétiques dispersives, peut être représentée par une exponentielle « étirée » (Plonka, 2001). Cette courbe est caractérisée par deux zones : au début une pente importante et ensuite un déclin plus lent. Ce comportement peut être aussi bien expliqué par des processus chimiques que physiques comme des réactions qui ne sont pas vraiment élémentaires (i.e. diffusion d'espèces avant réaction) ou des réactions parallèles, ayant des cinétiques différentes, menant au même produit ; α reflétant alors la dispersion des cinétiques de réactions comparée à une valeur moyenne de k (Siebrand & Wildman, 1986; Plonka & Paszkiewicz, 1992; Plonka & Paszkiewicz, 1996; Andraos, 2000).

L'évolution temporelle de chaque bande infrarouge étudiée a été ajustée avec ce modèle (Figure 107). Ce type de paramétrisation nous permet d'avoir un bon ajustement des points expérimentaux avec le modèle. Les paramètres k et α , ainsi que les incertitudes²² associées, pour chaque bande IR et pour chaque expérience sont présentés dans le Tableau 28.

²² La cinétique de dégradation du POM est exprimée par l'équation suivante $\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = (-kt)^\alpha = \left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^\alpha$

La droite de régression utilisé pour ajuster les points expérimentaux est l'équation suivante $y = bx^c$,

Avec $\alpha = c$, $k = (-b)^{1/c}$ et $\tau_0 = \frac{1}{k} = \left(-\frac{1}{b}\right)^{1/c}$

Le calcul d'incertitude sur la constante de cinétique k et α sont les suivant : $\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta c}{c^2} \cdot \ln\left(\frac{1}{b}\right) + \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta b}{b}$ et $\Delta \alpha = \frac{\sigma_\alpha}{\sqrt{n}}$ avec, σ_α l'écart-type et n le nombre total de points expérimentaux

Température de décomposition du POM	BandesIR	k (s ⁻¹)	Δ k (s ⁻¹)	α	Δ α	R ²
320 K	903 cm ⁻¹	1.9E-06	2E-07	0.592	0.002	0.996
	1099 cm ⁻¹	1.7E-06	1E-07	0.624	0.002	0.998
	1238 cm ⁻¹	1.6E-06	2E-07	0.624	0.003	0.997
	2900 cm ⁻¹	1.3E-06	1E-07	0.467	0.002	0.997
330 K	903 cm ⁻¹	5.0E-06	6E-07	0.600	0.003	0.996
	1099 cm ⁻¹	3.9E-06	3E-07	0.589	0.002	0.998
	1238 cm ⁻¹	3.4E-06	3E-07	0.521	0.002	0.997
	2900 cm ⁻¹	4.4E-06	4E-07	0.469	0.002	0.997
340 K	903 cm ⁻¹	4.9E-05	1.2E-05	0.513	0.006	0.984
	1099 cm ⁻¹	3.9E-05	7E-06	0.545	0.005	0.992
	1238 cm ⁻¹	3.5E-05	6E-06	0.565	0.005	0.993
	2900 cm ⁻¹	2.2E-05	8E-06	0.461	0.008	0.968
350 K	903 cm ⁻¹	6.4E-05	1.1E-05	0.619	0.006	0.983
	1099 cm ⁻¹	6.3E-05	5E-06	0.612	0.002	0.997
	1238 cm ⁻¹	6.1E-05	9E-06	0.619	0.004	0.990
	2900 cm ⁻¹	1.6E-05	6E-06	0.368	0.006	0.940

Tableau 28: Résultats des régressions avec la fonction de relaxation de Kohlrausch (Eq. 3) sur l'évolution temporelle pour chaque bande IR et pour chaque expérience. k est la constante cinétique moyenne, α est le paramètre de dispersion, Δ k et Δ α leur incertitudes respective. R² est le coefficient de détermination.

Grassie & Roche (1968) ont montré qu'il y avait une relation inverse entre la cinétique de dégradation thermique du POM et le poids moléculaire de l'échantillon. De ce fait, l'évolution temporelle observée pourrait être expliquée par une décomposition plus rapide des polymères les plus légers au début de l'expérience. Il adviendrait alors que la masse moyenne des polymères de l'échantillon augmenterait durant la dégradation thermique. De plus, bien qu'il soit très difficile de relier le poids moléculaire du polymère à son spectre infrarouge, cette interprétation pourrait expliquer que l'évolution temporelle des différentes bandes infrarouge suivies soit légèrement différente.

La constante de cinétique moyenne (k en s⁻¹) devrait suivre la loi d'Arrhénius (Eq. 4).

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ (Eq. 4)}$$

Où A est le facteur pré-exponentiel (s⁻¹) ou facteur de choc ou fréquence de collision, E_a l'énergie d'activation (J.mol⁻¹) c'est-à-dire l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir réagir, R la constante des gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température (K).

La Figure 108 présente le logarithme népérien de la constante de cinétique moyenne en fonction de l'inverse de la température. Ces mesures s'ajustent suivant une droite démontrant que la réaction suit la loi d'Arrhénius dans le domaine de température étudié (Figure 108). Ainsi les valeurs de E_a et de $\ln A$, correspondant à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite de régression respectivement, ont été calculées : $E_a = 113 (\pm 4\%)$ kJ.mol^{-1} et $\ln A = 29 (\pm 41\%)$. Bien que les paramètres cinétiques, déterminés à partir de la fonction de relaxation Kohlrausch, sont des valeurs moyennes, les valeurs de E_a et A sont pertinentes afin de paramétriser la constante cinétique moyenne en fonction de la température.

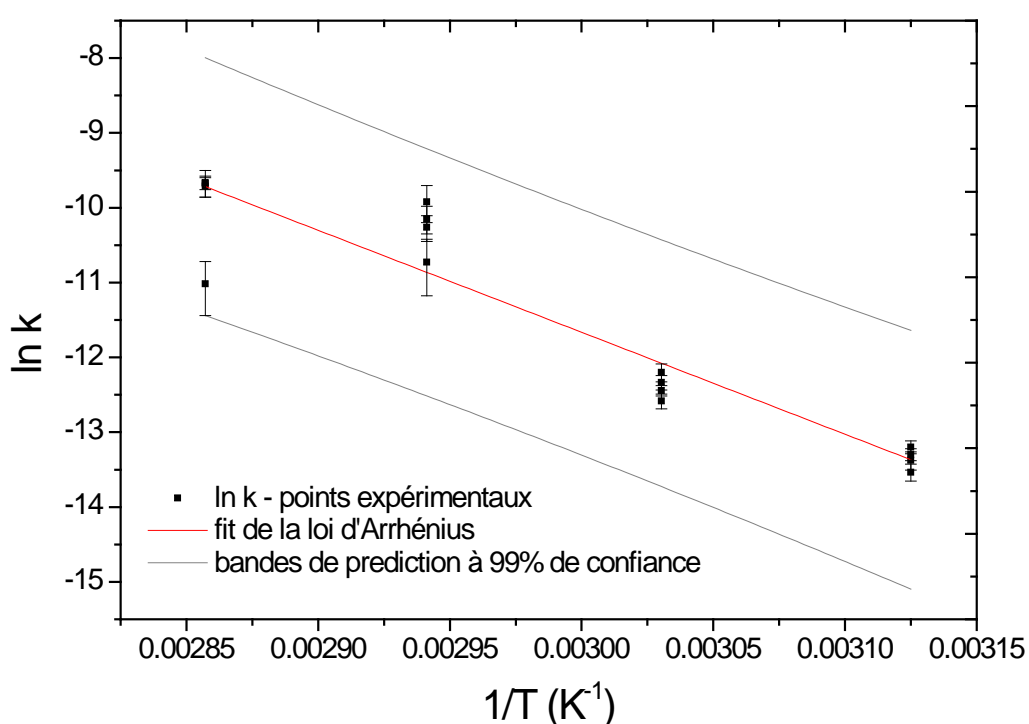


Figure 108 : Représentation graphique de la loi d'Arrhénius. Les carrés noirs représentent les données expérimentales, la ligne rouge est le meilleur ajustement d'une fonction linéaire nous permettant de calculer les paramètres, E_a et A , de la loi d'Arrhénius. Les courbes grises sont les bandes de prédiction de cette extrapolation à un niveau de confiance de 99%.

Connaissant ces valeurs, un temps caractéristique moyen (τ_0) de décomposition du POM peut alors être calculé à toute température. Ce temps est défini comme étant l'inverse de la constante de cinétique (Eq. 3) et correspond au temps pour lequel 67% de l'échantillon initial s'est décomposé (diminution par un facteur exponentiel).

Les grains cométaires collectés par COSIMA peuvent être exposés à des températures allant de 253K à 303K. Le temps caractéristique moyen de décomposition du POM en fonction de

la température, calculé à partir de mes résultats et de ceux publiés dans Fray et al. (2004), est présenté dans la Figure 109.

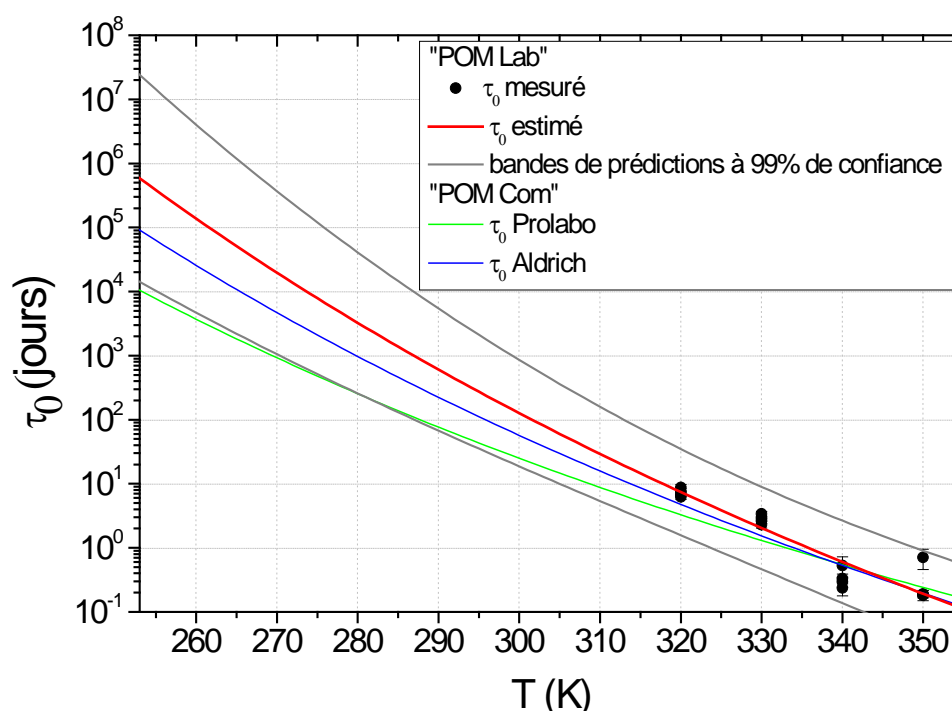


Figure 109 : Temps caractéristique moyen de la décomposition du POM en fonction de la température. Les carrés noirs représentent les mesures expérimentales présentées dans ce chapitre, la courbe rouge est calculée à partir des paramètres d'Arrhénius obtenus grâce à mes expériences. Les courbes grises sont les bandes de prédiction de cette extrapolation à un niveau de confiance de 99%. Les courbes bleues et vertes correspondent aux temps de vie caractéristiques des POM commerciaux calculés d'après Fray et al. (2004).

Les temps caractéristiques calculés à partir des données de Fray et al. (2004) sont compris dans l'intervalle de confiance à 99% excepté aux températures en dessous de 280 K pour le polyoxyméthylène commercial fourni par Prolabo (Figure 109). Ceci montre que nos mesures sont plutôt en bonne adéquation avec les anciennes données, même si les paramètres de cinétique dépendent du type de POM et bien que ces temps caractéristiques puissent différer d'environ un ordre de grandeur lorsque les résultats sont exploités à basse température.

Après la collecte des grains, les cibles de COSIMA peuvent être conservées un certain laps de temps avant leur analyse. Durant cette attente, la température de la cible et donc celle des grains collectés qui contiennent potentiellement du POM, peut atteindre 303 K (Kissel et al., 2007). A cette température, le temps caractéristique moyen de dégradation du POM est au minimum de 15 jours. Donc si les grains cométaires contiennent du POM, celui-ci se décomposera lentement. De ce fait, si l'on veut maximiser les chances de détecter du POM,

les analyses des grains doivent être réalisées dans la quinzaine de jours après leur collecte. De plus, il faut garder en mémoire qu'il y a un délai d'environ une semaine entre la programmation de nouvelles opérations dans COSIMA depuis la Terre et son application dans l'espace. Ce délai doit aussi être pris en compte lors de la planification des tâches d'opérations de COSIMA.

En plus de la détection éventuelle du POM à partir de ses signatures spectrales, la station chimique à bord de COSIMA peut être mise à contribution. En effet, à l'intérieur de celle-ci, la cible et les grains collectés peuvent être chauffés jusqu'à 403 K. A cette température, le temps de vie moyen du POM est inférieur à 17 minutes. De ce fait, si deux analyses sont réalisées : l'une rapidement après la collecte et la seconde après chauffage de l'échantillon, la présence de POM peut être mise en évidence par la disparition des signatures spécifiques du POM dans le spectre de masse entre les deux mesures.

6.6 Conclusion

COSIMA est un instrument décisif pour la caractérisation des composés solides des grains cométaires et plus spécifiquement des molécules organiques réfractaires. Si les grains de la comète 67P/CG contiennent du POM, il est possible de le détecter dans le mode positif de l'instrument, à condition que sa signature ne soit pas couverte par d'autres composés organiques. Le traitement mathématique des données peut être un outil avantageux pour souligner la présence de POM dans des mélanges complexes. Le POM peut être identifié grâce au motif spécifique de ses pics (alternance en m/z de 30.011 Da/q). Comme le composé est thermiquement instable, les grains cométaires doivent être analysés sous une quinzaine de jours après leur collecte afin de maximiser les chances d'observation de signatures appartenant à ce polymère. D'autre part, le temps de décomposition du POM à 400 K étant connu (au plus 17 minutes), deux analyses avant et après chauffage à cette température grâce à la station chimique de COSIMA pourrait permettre de révéler la présence du POM grâce à sa disparition.

COSIMA a l'une des meilleures résolutions en masse pour un spectromètre de masse embarqué à bord d'une sonde spatiale depuis le début de l'exploration des comètes. Il permettra une interprétation plus simple des spectres de masse comparée à celles des spectres obtenus par les missions Vega 1 & 2, Giotto et Stardust. Néanmoins, les

spécifications actuelles de COSIMA sont loin de résoudre toutes les ambiguïtés des spectres de masses de mélanges complexes de molécules organiques. Avec des instruments équipés d'analyseur en masse, ayant des pouvoirs de résolution très important (d'environ 100 000), comme celui de l'instrument commercial LTQ-Orbitrap (Hu et al., 2005), les problèmes d'interprétation liées aux confusions spectrales seraient minimisés.

Conclusions et perspectives

Mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de la préparation à l'interprétation des données que collectera la sonde Rosetta lors de son exploration de la comète 67P/CG à partir de 2014. Il s'agit plus spécialement de préparer l'analyse des grains cométaires par l'expérience de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, COSIMA, à bord de l'orbiteur.

L'objectif de ce travail a donc consisté à organiser et à faciliter l'interprétation des spectres de masse qui seront mesurés par cet instrument, et plus particulièrement leur composante organique. Dans ce but, j'ai commencé à établir une bibliothèque de spectres de masse de référence et analysé des analogues de matière organique avec un instrument TOF-SIMS situé au LPC2E à Orléans, présentant des caractéristiques instrumentales similaires à celles de l'instrument COSIMA.

L'analyse TOF-SIMS en mode statique étant une analyse de surface très sensible aux impuretés, j'ai tout d'abord mis au point un protocole minimisant la contribution de la contamination apportée par la cible au spectre de masse mesuré.

J'ai ensuite qualifié la préparation des échantillons et les spectres de masse réalisés sur l'instrument d'Orléans. En effet, la méthode de préparation utilisée pour la plupart des échantillons étudiés (écrasement de l'échantillon par un pilon sur la cible) permet d'obtenir des spectres de masse comparables à ceux provenant d'un échantillon préparé par collision de grains à grande vitesse sur une cible comme ce sera le cas lors des analyses in-situ. De plus, grâce à des analyses effectuées sur la copie du modèle de vol de COSIMA (le RM), j'ai aussi montré que le TOF-SIMS du LPC2E est un très bon substitut à l'instrument COSIMA. La bibliothèque de spectres de masse de références acquise à Orléans sera donc utilisable par l'ensemble de l'équipe COSIMA en 2014.

Cette bibliothèque comporte principalement deux familles de composés probablement présents dans les grains cométaires : les hétérocycles azotés et les acides carboxyliques. D'une manière générale, les spectres de masse d'ions positifs présentent des signatures plus nombreuses et plus intenses que les spectres de masse d'ions négatifs. De plus, la présence

simultanée de l'ion pseudo-moléculaire de la molécule analysée ($[M+H]^+$) ainsi que d'adduits de celle-ci avec un atome de la cible mène à une identification plus aisée des molécules dans les spectres de masse d'ions positifs. Dans la plupart des cas traités au cours de ce travail, le mode positif de l'instrument est le plus adapté pour identifier des molécules dans les grains analysés et devra être privilégié par COSIMA. Les spectres en mode négatif peuvent cependant apporter des informations précieuses dans certains cas et ne doivent pas être négligés (par exemples pour l'identification de certains acides carboxyliques).

A partir de cette base de données de spectres de masse de référence, j'ai aussi recherché des marqueurs spécifiques menant à l'identification de familles de molécules constituées d'atomes particuliers (famille de molécules « CHN » constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote, famille de molécules « CHO » constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et famille « CHON » de molécules constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène). Pour les spectres d'ions positifs, la distinction entre ces différentes familles semble pouvoir être effectuée grâce à la position du centroïde du pic à la masse entière 28 et le rapport des intensités aux masses entières 28 et 29. Pour les spectres d'ions négatifs, il s'agit du rapport des intensités des pics associés aux ions CN^- ($m/z = 26$) et O^- ($m/z=16$). Ces indicateurs sont toutefois à manipuler avec prudence compte tenu des biais pouvant être induit par la présence de minéraux oxydés et hydratés ou par les problèmes de contamination.

Une méthodologie d'interprétation des spectres de masse a été proposée et appliquée aux spectres de différents types d'analogues de la matière organique cométaire. Il en ressort que les mesures réalisées avec COSIMA peuvent présenter des biais importants suivant l'espèce organique ciblée. En effet, l'analyse des polymères de HCN révèle la présence d'hydrocarbures dans l'échantillon mais ne permet pas d'identifier de molécules azotées. Ce résultat est incohérent avec ceux obtenus par microanalyse élémentaire et par un spectromètre de masse de haute résolution (LTQ-Orbitrap) qui révèlent tous deux une forte présence d'atomes d'azote et de molécules azotées. Néanmoins, les analyses réalisées sur d'autres analogues ont montré des résultats encourageants. En effet, le spectre de masse d'un analogue organique synthétisé à l'aide du dispositif expérimental OREGOC au LISA, présente une signature évidente d'hexaméthylènetétramine (HMT) qui est un des composés clés à rechercher avec COSIMA. Enfin, l'analyse d'un grain de la météorite de Murchison

montre que la distinction entre la composante minérale et organique est facilement réalisable.

Le dernier volet de ce travail de thèse a porté spécifiquement sur le polyoxyméthylène (POM), un polymère de formaldéhyde, dont la présence dans les grains cométaires est hautement probable mais qui n'a encore jamais été détecté de manière sûre. L'objectif de ce dernier volet était de proposer la meilleure stratégie à adopter afin de détecter ce composé avec l'instrument COSIMA. Ce composé est identifiable dans le mode positif de l'instrument grâce à la répétition d'un motif de pics retrouvé dans son spectre de masse d'ions positifs et correspondant à la masse du monomère. La présence de ce motif peut être mise en évidence par un traitement mathématique recherchant les alternances spécifiques présentes dans les spectres de masse. Le POM étant thermiquement instable, sa dégradation thermique a été étudiée cinétiquement en vue de contraindre au mieux la stratégie opérationnelle à adopter pour sa détection avec COSIMA. Les résultats ont montré que pour maximiser les chances de détecter du POM dans les grains cométaires, les analyses par TOF-SIMS doivent être effectuées dans les quinze jours après leur collecte. De plus, par chauffage de 20 minutes à 400 K, réalisable avec la station chimique intégrée à COSIMA, le POM devrait se décomposer. La mise en évidence du POM dans les grains cométaires peut donc être facilitée par une série de deux analyses TOF SIMS : une juste après la collecte des grains, puis une après leur chauffage à l'intérieur de la station chimique. Au cours de cette seconde analyse, c'est l'absence de signatures spécifiques au POM qui confirmera par comparaison à la première analyse, sa présence dans les grains.

Ce travail est le début du long processus de préparation de l'interprétation des données que COSIMA mesurera en 2014. Durant les trois ans à venir, ce travail doit être poursuivi. En effet, la bibliothèque de spectres de masse de références ne comporte actuellement que 16 molécules organiques. Il est donc nécessaire de continuer à alimenter cette base de données avec d'autres molécules telles que des hydrocarbures, ou des acides aminés par exemple. Ceci permettrait également d'approfondir la recherche de marqueurs spécifiques pour distinguer les différentes familles. Il serait également intéressant d'aller plus loin dans la distinction de différentes fonctions chimiques comme les fonctions amines ou carboxyliques par exemple et aussi distinguer des structures particulières (chaîne aliphatique, cycle

aromatique...). Pour réaliser ceci, l'utilisation d'outils statistiques comme PCA (Principal Component Analysis) est une voie à approfondir.

L'utilisation du chauffage des échantillons grâce à la station chimique est un moyen de mettre en évidence la présence de POM grâce à sa disparition. Ce protocole en deux étapes pourrait être étendu à tous les composés thermiquement instables. Aussi, des études cinétiques visant à caractériser les cinétiques de dégradation de tels composés, en vue de leur détection avec COSIMA à l'aide de la station chimique, seraient une piste judicieuse à envisager.

Le dispositif OREGOC étant désormais équipé d'un spectromètre infrarouge et d'un spectromètre de masse de type quadripolaire, il est maintenant possible de caractériser simultanément la phase solide du résidu synthétisé et les produits gazeux issus de la dégradation thermique et/ou photolytique de ces d'échantillons. Dans l'environnement de 67P/CG, la composante organique réfractaire sera analysée par COSIMA alors que la phase gazeuse le sera par ROSINA. La poursuite des expériences de décomposition thermique et/ou photochimique avec ce dispositif sera donc utile afin de corréler les mesures qui seront effectuées conjointement par COSIMA et ROSINA.

Bibliographie

- A'Hearn, M. F., M. J. S. Belton, W. A. Delamere, L. M. Feaga, D. Hampton, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, J. M. Sunshine, P. C. Thomas, J. Veverka, D. D. Wellnitz, D. K. Yeomans, S. Besse, D. Bodewits, T. J. Bowling, B. T. Carcich, S. M. Collins, T. L. Farnham, O. Groussin, B. Hermalyne, M. S. Kelley, J.-Y. Li, D. J. Lindler, C. M. Lisse, S. A. McLaughlin, F. Merlin, S. Protopapa, J. E. Richardson and J. L. Williams (2011). EPOXI at Comet Hartley 2. *Science* 332 (6036): 1396-1400.
- A'Hearn, M. F., M. J. S. Belton, W. A. Delamere, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, J. M. Sunshine, P. C. Thomas, J. Veverka, D. K. Yeomans, M. W. Baca, I. Busko, C. J. Crockett, S. M. Collins, M. Desnoyer, C. A. Eberhardt, C. M. Ernst, T. L. Farnham, L. Feaga, O. Groussin, D. Hampton, S. I. Ipatov, J.-Y. Li, D. Lindler, C. M. Lisse, N. Mastrodemos, W. M. Owen, Jr., J. E. Richardson, D. D. Wellnitz and R. L. White (2005). Deep Impact: Excavating Comet Tempel 1. *Science* 310 (5746): 258-264.
- Agarwal, J., M. Müller, W. T. Reach, M. V. Sykes, H. Boehnhardt and E. Grün (2010). The dust trail of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko between 2004 and 2006. *Icarus* 207 (2): 992-1012.
- Allamandola, L. J., S. A. Sandford and G. J. Valero (1988). Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus* 76 (2): 225-252.
- Andraos, J. (2000). Biomolecular kinetics at low temperature using FTIR matrix isolation spectroscopy: some caveats. Thermokinetic parameters for the reaction of fulvenes with pyridine in pyridine matrices. *J. Phys. Chem.* 104: 1532-1543.
- Balsiger, H., K. Altwegg, P. Bochslager, P. Eberhardt, J. Fischer, S. Graf, A. Jäckel, E. Kopp, U. Langer, M. Mildner, J. Müller, T. Riesen, M. Rubin, S. Scherer, P. Wurz, S. Wüthrich, E. Arijs, S. Delanoye, J. de Keyser, E. Neefs, D. Nevejans, H. Rème, C. Aoustin, C. Mazelle, J.-L. Médale, J. A. Sauvaud, J.-J. Berthelier, J.-L. Bertaux, L. Duvet, J.-M. Illiano, S. A. Fuselier, A. G. Ghielmetti, T. Magoncelli, E. G. Shelley, A. Korth, K. Heerlein, H. Lauche, S. Livi, A. Loose, U. Mall, B. Wilken, F. Gliem, B. Fiethe, T. I. Gombosi, B. Block, G. R. Carignan, L. A. Fisk, J. H. Waite, D. T. Young and H. Wollnik (2007). Rosina Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis. *Space Science Reviews* 128: 745-801.
- Balsiger, H., K. Altwegg, F. Buhler, J. Geiss, A. G. Ghielmetti, B. E. Goldstein, R. Goldstein, W. T. Huntress, W. H. Ip, A. J. Lazarus, A. Meier, M. Neugebauer, U. Rettenmund, H. Rosenbauer, R. Schwenn, R. D. Sharp, E. G. Shelley, E. Ungstrup and D. T. Young (1986). Ion composition and dynamics at comet Halley. *Nature* 321 (6067s): 330-334.
- Bénilan, Y. and H. Cottin (2007). Comets, Titan and Mars: Astrobiology and space projects. Lectures in Astrobiology. M. Gargaud, P. Claeys and H. Martin, Springer Verlag.
- Benninghoven, A. (1983). Some aspects of secondary ion mass spectrometry of organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 53: 85-99.
- Benninghoven, A., D. Jaspers and W. Sichtermann (1976). Secondary-ion emission of amino acids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 11 (1): 35-39.
- Berger, E. L., T. J. Zega, L. P. Keller and D. S. Lauretta (2011). Evidence for aqueous activity on comet 81P/Wild 2 from sulfide mineral assemblages in Stardust samples and CI chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (12): 3501-3513.

- Bernstein, M. P., J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper and L. J. Allamandola (2002). Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* 416: 401-403.
- Bernstein, M. P., S. A. Sandford, L. J. Allamandola, S. Chang and M. A. Scharberg (1995). Organic Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal* 454: 327-344.
- Bertini, I. (2011). Main Belt Comets: A new class of small bodies in the solar system. *Planetary and Space Science* 59 (5-6): 365-377.
- Bevington, J. C. and H. May (1964). aldehyde polymers. Encyclopedia of polymer. science and technology 1: 609-628.
- Biemann, K. (2007). On the ability of the Viking gas chromatograph–mass spectrometer to detect organic matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104: 10310-10313.
- Bleakney, W. (1929). A New Method of Positive Ray Analysis and Its Application to the Measurement of Ionization Potentials in Mercury Vapor. *Physical Review* 34 (1): 157.
- Bockelée-Morvan, D. and J. Crovisier (1985). Possible parents for the cometary CN radical - Photochemistry and excitation conditions. *Astronomy and Astrophysics* 151: 90-100.
- Bockelée-Morvan, D., J. Crovisier, M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). The composition of cometary volatiles. Comets II. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press,: 391-423.
- Bockelée-Morvan, D., D. Gautier, F. Hersant, J.-M. Huré and F. Robert (2002). Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astronomy and Astrophysics* 384: 1107-1118.
- Bonnet, J.-Y., R. Thissen, M. Frisari, V. Vuitton, E. Quirico, F.-R. Orthous-Daunay, O. Dutuit, L. Le Roy, N. Fray, H. Cottin, S. M. Hörst and R. V. Yelle (submitted). Structure and composition of HCN polymer through high resolution mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*
- Bossa, J.-B., F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, L. D'Hendecourt and T. Chiavassa (2009). Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs: a glycine salt precursor in protostellar environments. *Astronomy and Astrophysics* 506: 601-608.
- Botta, O. and J. L. Bada (2002). Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites. *Surveys in Geophysics* 23 (5): 411-467.
- Briggs, D., A. Brown and J. C. Vickerman (1989). Handbook of static secondary ion mass spectrometry, John Wiley & Sons Ltd.
- Brownlee, D., P. Tsou, J. Aleon, C. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. Baratta, R. Bastien, P. Bland, P. Bleuet, J. Borg, J. Bradley, A. Brearley, F. Brenker, S. Brennan, J. Bridges, N. Browning, J. Brucato, E. Bullock, M. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, A. Cheuvront, M. Chi, M. Cintala, B. Clark, S. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, P. Cordier, C. Daghlain, Z. Dai, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. Duxbury, J. Dworkin, D. Ebel, T. Economou, S. Fakra, S. Fairey, S. Fallon, G. Ferrini, T. Ferroir, H. Fleckenstein, C. Floss, G. Flynn, I. Franchi, M. Fries, Z. Gainsforth, J.-P. Gallien, M. Genge, M. Gilles, P. Gillet, J. Gilmour, D. Glavin, M. Gounelle, M. Grady, G. Graham, P. Grant, S. Green, F. Grossemy, L. Grossman, J. Grossman, Y. Guan, K. Hagiya, R. Harvey, P. Heck, G. Herzog, P. Hoppe, F. Horz, J. Huth, I. Hutcheon, K. Ignatyev, H. Ishii, M. Ito, D. Jacob, C. Jacobsen, S. Jacobsen, S. Jones, D. Joswiak, A. Jurewicz, A. Kearsley, L. Keller, H. Khodja, A. Kilcoyne, J. Kissel, A. Krot, F. Langenhorst, A. Lanzirotti, L. Le, L. Leshin, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, M.-C. Liu, K. Luening, I. Lyon, G. MacPherson, M. Marcus, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, K. McKeegan, A. Meibom, V.

- Mennella, K. Messenger, S. Messenger, T. Mikouchi, S. Mostefaoui, T. Nakamura, T. Nakano, M. Newville, L. Nittler, I. Ohnishi, K. Ohsumi, K. Okudaira, D. Papanastassiou, R. Palma, M. Palumbo, R. Pepin, D. Perkins, M. Perronnet, P. Pianetta, W. Rao, F. Rietmeijer, F. Robert, D. Rost, A. Rotundi, R. Ryan, S. Sandford, C. Schwandt, T. See, D. Schlutter, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, S. Simon, I. Sitnitsky, C. Snead, M. Spencer, F. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, R. Stroud, J. Susini, S. Sutton, Y. Suzuki, M. Taheri, S. Taylor, N. Teslich, K. Tomeoka, N. Tomioka, A. Toppani, J. Trigo-Rodriguez, D. Troadec, A. Tsuchiyama, A. Tuzzolino, T. Tyliczszak, K. Uesugi, M. Velbel, J. Vellenga, E. Vicenzi, L. Vincze, J. Warren, I. Weber, M. Weisberg, A. Westphal, S. Wirick, D. Wooden, B. Wopenka, P. Wozniakiewicz, I. Wright, H. Yabuta, H. Yano, E. Young, R. Zare, T. Zega, K. Ziegler, L. Zimmerman, E. Zinner and M. Zolensky (2006). Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science* 314: 1711-1716.
- Brownlee, D. E., D. Joswiak, G. Matrajt, N. Ramien, J. Bradley, H. Ishii, A. J. Westphal and Z. Gainforth (2010). The Nature of Moderately Fragmenting Comet Dust: Case Studies of Tracks 25 (Inti) and Track 77. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts.
- Callahan, M. P., K. E. Smith, H. J. Cleaves, J. Ruzicka, J. C. Stern, D. P. Glavin, C. H. House and J. P. Dworkin (2011). Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
- Chick, K. M. and P. Cassen (1997). Thermal Processing of Interstellar Dust Grains in the Primitive Solar Environment. *The Astrophysical Journal* 477: 398.
- Chyba, C. and C. Sagan (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355.
- Chyba, C. and P. J. Thomas (1990). cometary delivery of organic molecules to the early earth. *Science* 249: 249-373.
- Colin, L. and D. Hunten (1977). 11. Pioneer venus experiment descriptions. *Space Science Reviews* 20 (4): 451-525.
- Coradini, A., F. Capaccioni, P. Drossart, G. Arnold, E. Ammannito, F. Angrilli, A. Barucci, G. Bellucci, J. Benkhoff, G. Bianchini, J. Bibring, M. Blecka, D. Bockelee-Morvan, M. Capria, R. Carlson, U. Carsenty, P. Cerroni, L. Colangeli, M. Combes, M. Combi, J. Crovisier, M. Desanctis, E. Encrenaz, S. Erard, C. Federico, G. Filacchione, U. Fink, S. Fonti, V. Formisano, W. Ip, R. Jaumann, E. Kuehrt, Y. Langevin, G. Magni, T. McCord, V. Mennella, S. Mottola, G. Neukum, P. Palumbo, G. Piccioni, H. Rauer, B. Saggin, B. Schmitt, D. Tiphene and G. Tozzi (2007). Virtis: An Imaging Spectrometer for the Rosetta Mission. *Space Sci. Rev.* 128 (1): 529-559.
- Cottin, H., Y. Bénilan, M.-C. Gazeau and F. Raulin (2004). Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grains: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus* 167 (2): 397-416.
- Cottin, H. and N. Fray (2008). Distributed Sources in Comets. *Space Science Reviews* 138 (1): 179-197.
- Cowan, J. J. and M. F. Ahearn (1979). Vaporization of comet nuclei - Light curves and life times. *Moon and Planets* 21: 155-171.
- Crifo, J. F. (1994). Element of cometary aeronomy. *Current Science* 66 (7 & 8): 583-602.
- Cronin, J. R. and S. Chang (1993). Organic matter in meteorites: molecular and isotopic analyses of the Murchison Meteorite. The Chemistry of Life's Origin. J. M. Greenberg, C. X. Mendoza-Gomez and V. Pirronello, Kluwer Academic Publishers: 209-258.
- Cronin, J. R. and C. B. Moore (1971). Amino Acid Analyses of the Murchison, Murray, and Allende Carbonaceous Chondrites. *Science* 172 (3990): 1327-1329.

- Cronin, J. R., S. Pizzarello, D. P. Cruikshank and M. S. Matthews (1988). Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. Meteorites and the Early Solar System. J. F. Kerridge: 819-857.
- Cronin, J. R., S. Pizzarello and J. S. Frye (1987). ^{13}C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (2): 299-303.
- Crovisier, J., D. Bockelée-Morvan, P. Colom, N. Biver, D. Despois, D. C. Lis and T. t. f. t. o. o. r. o. o. comets (2004). The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy. Further results and upper limits on undetected species. *Astronomy and Astrophysics* 418: 1141-1157.
- Crovisier, J., K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller and E. Lellouch (1997). The Spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) Observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the Sun. *Science* 275 (5308): 1904-1907.
- D'Hendecourt, L. and L. J. Allamandola (1986). Time dependant chemistry in dense molecular cloud. III. Infrared band cross section of molecules in the solid state in 10K. *A&As* 64: 453-467.
- Davidsson, B. J. R. and P. J. Gutiérrez (2006). Non-gravitational force modeling of comet 81P/Wild 2. *Icarus* 180: 224-2442.
- Davidsson, B. J. R., P. J. Gutiérrez and H. Rickman (2007). Nucleus properties of 9P/Tempel 1 estimated from non-gravitational force modelling. *Icarus* 191: 547-561.
- De Hoffman, E. and V. Stroobant (2005). Spectrométrie de masse 3ème édition, Dunod.
- Dempster, A. J. (1918). A new method for positive ray analyses. *Physycal Review* 11: 316-325.
- Despois, D. and H. Cottin (2005). Comets : Potential sources of prebiotic molecules for the early earth. Lectures in astrobiology. S. B. Heidelberg.
- Dole, M., L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson and M. B. Alice (1968). Molecular beams of macroions. *Journal of chemical Physics* 49: 2240-2249.
- Donn, B., D. Hughes, E. J. Rolfe and R. Reinhard (1986). A fractal model of a cometary nucleus formed by random accretion. ESLAB Symposium on the Exploration of Halley's Comet.
- Elsila, J. E., D. P. Glavin and J. Dworkin (2010). Cometary glycine detected in Stardust-returned samples. Astrobiology Science conference.
- Elsila, J. E., D. P. Glavin and J. P. Dworkin (2009). Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science* 44: 1323-1330.
- Ercoli finzi, A., F. Bernelli zazzera, C. Dainese, F. Malnati, P. g. Magnani, E. Re, P. Bologna, S. Espinasse and A. Olivieri (2007). SD2 - how to sample a comet. *Space Sci. Rev.* 128: 281-299.
- Fegley, B., Jr. (1999). Chemical and Physical Processing of Presolar Materials in the Solar Nebula and the Implications for Preservation of Presolar Materials in Comets. *Space Science Reviews* 90: 239-252.
- Fernandez, Y. R., S. S. Sheppard and D. C. Jewitt (2003). The Albedo Distribution of Jovian Trojan Asteroids. *The Astronomical Journal* 126: 1563-1574.
- Flynn, G. J., P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, F. E. Brenker, S. Brennan, J. Bridges, D. E. Brownlee, E. S. Bullock, M. Burghammer, B. C. Clark, Z. R. Dai, C. P. Daghlain, Z. Djouadi, S. Fakra, T. Ferroir, C. Floss, I. A. Franchi, Z. Gainsforth, J.-P. Gallien, P. Gillet, P. G. Grant, G. A. Graham, S. F. Green, F. Grosseemy, P. R. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Hörz, J. Huth, K. Ignatyev, H. A. Ishii, K. Janssens, D. Joswiak, A. T. Kearsley, H. Khodja, A. Lanzirrotti, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, K. Luening, G. J. MacPherson, K. K. Marhas, M. A. Marcus, G. Matrajt, T. Nakamura, K. Nakamura-Messenger, T. Nakano, M. Newville, D. A. Papanastassiou, P. Pianetta, W. Rao, C. Riekel, F. J. M. Rietmeijer, D. Rost, C. S. Schwandt, T. H. See, J. Sheffield-Parker, A.

- Simionovici, I. Sitnitsky, C. J. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. M. Stroud, J. Susini, Y. Suzuki, S. R. Sutton, S. Taylor, N. Teslich, D. Troadec, P. Tsou, A. Tsuchiyama, K. Uesugi, B. Vekemans, E. P. Vicenzi, L. Vincze, A. J. Westphal, P. Wozniakiewicz, E. Zinner and M. E. Zolensky (2006). Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust. *Science* 314: 1731-1735.
- Fomenkova, M., S. Chang and L. M. Mukhin (1994). Carbonaceous components in the comet Halley dust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (20): 4503-4512.
- Fray, N. (2004). Etude expérimentale et théorique de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse dans l'environnement cométaire.
- Fray, N., Y. Bénilan, N. Biver, D. Bockelée-Morvan, H. Cottin, J. Crovisier and M.-C. Gazeau (2006). Heliocentric evolution of the degradation of polyoxymethylene: Application to the origin of the formaldehyde (H₂CO) extended source in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Icarus* 184 (1): 239-254.
- Fray, N., Y. Benilan, H. Cottin, M.-C. Gazeau and J. Crovisier (2005). The origin of the CN radical in comets: A review from observations and models. *Planetary and Space Science* 53 (12): 1243-1262.
- Gerakines, P. A., M. H. Moore and R. L. Hudson (2004). Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus* 170 (1): 202-213.
- Glavin, D. P., J. P. Dworkin and S. A. Sandford (2008). Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science* 43: 399-413.
- Goesmann, F., H. Rosenbauer, R. Roll, C. Szopa, F. Raulin, R. Sternberg, G. Israel, U. Meierhenrich, W. Thiemann and G. Munoz-Caro (2007). COSAC, the cometary sampling and composition experiment on philae. *Space Sci. Rev.* 128: 257-280.
- Gombosi, T. I. and H. L. F. Houppis (1986). An icy-glue model of cometary nuclei. *Nature* 324: 43.
- Grassie, N. and R. S. Roche (1968). The thermal degradation of polyoxymethylene. *Die Macromolekulare Chemie* 112: 16-33.
- Greenberg, J. M. (1982). what are comets made of? a modele based on interstellar dust. comets, university of Arizona Press: 113-163.
- Greenberg, J. M. (1998). Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics* 330: 375-380.
- Hagen, W., L. J. Allamandola and J. M. Greenberg (1979). Interstellar molecule formation in grains mantles: the laboratory analog experiments, results and implication. *Astrophysics and Space Science* 65: 215-240.
- Hanner, M. S., R. H. Giese, K. Weiss and R. Zerull (1981). On the definition of albedo and application to irregular particles. *Astronomy and Astrophysics* 104: 42-46.
- Harmon, J. K., M. C. Nolan, E. S. Howell, J. D. Giorgini and P. A. Taylor (2011). Radar Observations of Comet 103P/Hartley 2. *The Astrophysical Journal* 734: L2.
- Harmon, J. K., M. C. Nolan, S. J. Ostro, D. B. Campbell, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). Radar studies of comet nuclei and grain comae. Comets II. M. C. Festou: 265-279.
- Hartogh, P., D. C. Lis, D. Bockelee-Morvan, M. de Val-Borro, N. Biver, M. Kuppers, M. Emprechtinger, E. A. Bergin, J. Crovisier, M. Rengel, R. Moreno, S. Szutowicz and G. A. Blake (2011). Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature* advance online publication.
- Hayatsu, R. (1964). Orgueil meteorite: organic nitrogen contents. *Science* 146: 1291-1293.
- Hayatsu, R., S. Matsuoka, R. G. Scott, M. H. Studier and E. Anders (1977). Origin of organic matter in the early solar system—VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (9): 1325-1339.

- Hayatsu, R., M. Studier, A. Oda, K. Fuse and E. Anders (1968). Origin of organic matter in the early solar system-II. Nitrogen compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32: 175-190.
- Hayatsu, R., M. H. Studier, L. P. Moore and E. Anders (1975). Purines and triazines in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39: 471-488.
- Hill, R. (2001). Primary Ion Beam Systems. TOF-SIMS. surface analysis by mass spectrometry. J. C. Vickerman and D. Briggs, IM Publications & SurfaceSpectra Limited: 95-113.
- Hodges, R. R., Jr., J. H. Hoffman, T. T. J. Yeh and G. K. Chang (1972). Orbital search for lunar volcanism. *Journal of Geophysical Research* 77: 4079-4085.
- Hoffman, J. H. (1972). Lunar orbital mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 8 (4): 403-416.
- Hoffman, J. H., R. C. Chaney and H. Hammack (2008). Phoenix Mars Mission--The Thermal Evolved Gas Analyzer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19 (10): 1377-1383.
- Hoffman, J. H., R. R. Hodges, Jr. and D. E. Evans (1973). Lunar Atmospheric Composition Results from Apollo 17. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts.
- Hsieh, H. H. (2009). The Hawaii trails project: comet hunting in the main asteroid belt. *Astronomy and Astrophysics* 505: 1297-1310.
- Hsieh, H. H. and D. Jewitt (2006). A Population of Comets in the Main Asteroid Belt. *Science* 312 (5773): 561-563.
- Hu, Q., R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman and R. Graham Cooks (2005). The Orbitrap: a new mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.* **40** (4): 430-443.
- Huebner, W. F. (1987). First polymer in space identified in comet Halley. *Science* 237: 628-630.
- Iribarne, J. V. and B. A. Thomson (1976). on the evaporation of small ions from charged droplets. *Journal of chemical Physics* 64 (6): 2287-2294.
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")c. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (**1997**). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins
- Jessberger, E. K., A. Cristoforidis and J. Kissel (1988). Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature* 332: 691-695.
- Jewitt, D. C., H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). From cradle to grave: the rise and demise of the comets. Comets II. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press: 659-676.
- Jewitt, D. C. and J. X. Luu (1990). CCD spectra of asteroids. II - The Trojans as spectral analogs of cometary nuclei. *The Astronomical Journal* 100: 933-944.
- Kawamura, H., V. Kumar, Q. Sun and Y. Kawazoe (2003). Cyclic and linear polymeric structures of Al_nH_{3n} ($n=3-7$) molecules. *Phys. Rev. A* 67 (6): id. 063205.
- Keller, H. U., D. Britt, B. J. Buratti, N. Thomas, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). In situ observations of cometary nuclei. Comets II. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press: 211-222.
- Keller, L. P., S. Bajt, G. A. Baratta, J. Borg, J. P. Bradley, D. E. Brownlee, H. Busemann, J. R. Brucato, M. Burchell, L. Colangeli, L. d'Hendecourt, Z. Djouadi, G. Ferrini, G. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, M. M. Grady, G. A. Graham, F. Grosse, A. Kearsley, G. Matrajt, K. Nakamura-Messenger, V. Mennella, L. Nittler, M. E. Palumbo, F. J. Stadermann, P. Tsou, A. Rotundi, S. A. Sandford, C. Snead, A. Steele, D. Wooden and M. Zolensky (2006). Infrared Spectroscopy of Comet 81P/Wild 2 Samples Returned by Stardust. *Science* 314: 1728-1731.

- Keppler, E., V. V. Afonin, C. C. Curtis, A. V. Dyachkov, J. Ero, C. Y. Fan, K. C. Hsieh, D. M. Hunten, W. H. Ip, A. K. Richter, A. J. Somogyi and G. Umlauf (1986). Neutral gas measurements of comet Halley from Vega 1. *Nature* 321 (6067s): 273-274.
- Kerridge, J. F. (1985). Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (8): 1707-1714.
- Kissel, J., K. Altwegg, B. C. Clark, L. Colangeli, H. Cottin, S. Czempiel, J. Eibl, C. Engrand, H. M. Fehring, B. Feuerbacher, M. Fomenkova, A. Glasmachers, J. M. Greenberg, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, M. Hilchenbach, H. von Hoerner, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, P. Parigger, F. Raulin, F. Rüdenauer, J. Rynö, E. R. Schmid, R. Schulz, J. Silén, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, N. G. Utterback, K. Varmuza, K. P. Wanczek, W. Werther and H. Zscheeg (2007). Cosima: High Resolution Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer for the Analysis of Cometary Dust Particles onboard Rosetta. *Space Sci. Rev.* 128: 823-867.
- Kissel, J., D. E. Brownlee, K. Buchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grün, K. Hornung, E. B. Igenbergs, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, H. Kucsera, J. A. M. McDonnell, G. M. Morfill, J. Rahe, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, N. G. Utterback, H. J. Volk and H. A. Zook (1986a). Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature* 321: 336-337.
- Kissel, J., A. Glasmachers, E. Grün, H. Henkel, H. Höfner, G. Haerendel, H. von Hoerner, K. Hornung, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, D. Möhlmann, J. M. Greenberg, Y. Langevin, J. Silén, D. Brownlee, B. C. Clark, M. S. Hanner, F. Hoerz, S. Sandford, Z. Sekanina, P. Tsou, N. G. Utterback, M. E. Zolensky and C. Heiss (2003). Cometary and Interstellar Dust Analyzer for comet Wild 2. *J. Geophys. Res.* 108 (E10): 8114.
- Kissel, J. and F. R. Krueger (1987). The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* 326: 755-760.
- Kissel, J., F. R. Krueger, J. Silen and B. C. Clark (2004). the Cometary and Interstellar Dust Analyser at comet 81P/Wild2. *Science* 304: 1774-1776.
- Kissel, J., R. Z. Sagdeev, J. L. Bertaux, V. N. Angarov, J. Audouze, J. E. Blamont, K. Buchler, E. N. Evlanov, H. Fechtig, M. N. Fomenkova, H. von Hoerner, N. A. Inogamov, V. N. Khromov, W. Knabe, F. R. Krueger, Y. Langevin, V. B. Leonas, A. C. Levasseur-Regourd, G. G. Managadze, S. N. Podkolzin, V. D. Shapiro, S. R. Tabaldyev and B. V. Zubkov (1986b). Composition of comet Halley dust particles from Vega observations. *Nature* 321 (6067s): 280-282.
- Kolokolova, L., M. S. Hanner, A.-C. Levasseur-Regourd, B. A. S. Gustafson, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). Physical properties of cometary dust from light scattering and thermal emission. *Comets II*. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press: 577-604.
- Korth, A., A. K. Richter, A. Loidl, K. A. Anderson, C. W. Carlson, D. W. Curtis, R. P. Lin, H. Reme, J. A. Sauvaud, C. d'Uston, F. Cotin, A. Cros and D. A. Mendis (1986). Mass spectra of heavy ions near comet Halley. *Nature* 321 (6067s): 335-336.
- Krankowsky, D., P. Lammerzahl, I. Herrwerth, J. Woweries, P. Eberhardt, U. Dolder, U. Herrmann, W. Schulte, J. J. Berthelier, J. M. Illiano, R. R. Hodges and J. H. Hoffman (1986). In situ gas and ion measurements at comet Halley. *Nature* 321 (6067s): 326-329.
- Krueger, F. R. and J. Kissel (1987a). The chemical composition of the dust of comet P/Halley as measured by PUMA on board VEGA-1. *Naturwissenschaften* 74: 312-316.
- Krueger, F. R. and J. Kissel (1987b). The chemical composition of the dust of comet P/Halley as measured by Puma on board Vega 1. *Naturewissenschaften* 74: 312-316.

- Krueger, F. R. and J. Kissel (2006). Interstellar and cometary dust in relation to the origin of life. Comets and the origin and evolution of Life (second edition). P. J. Thomas, R. D. Hicks, C. F. Chyba and C. P. McKay, Springer.
- Krüger, H., C. Briois, H. Cottin, C. Engrand and M. Hilchenbach (2010). COSIMA RM calibration.
- Kvenvolden, K. A., J. G. Lawless and C. Ponnamperna (1971). Nonprotein Amino Acids in the Murchison Meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 68 (2): 486-490.
- Lamy, P. L., I. Toth, B. J. R. Davidsson, O. Groussin, P. Gutierrez, L. Jorda, M. Kaasalainen⁵ and S. C. Lowry (2007). a portrait of the nucleus of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Space Sci. Rev.* 128: 23-66.
- Lamy, P. L., I. Toth, Y. R. Fernandez, H. A. Weaver, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). The sizes, shapes, albedos, and colors of cometary nuclei. Comets II. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press: 223-264.
- Langevin, Y., J. Kissel, J. L. Bertaux and E. Chassefière (1987). First statistical analysis of 5000 mass spectra of cometary grains obtain by PUMA 1 (Vega 1) and PIA (Giotto) impact ionization mass spectrometers in the compressed modes. *A&A* 187: 761-766.
- Laprévôte, O. (2001). Spectrométrie de masse organique et bio-organique.
- Lawler, M. E., D. E. Brownlee, S. Temple and M. M. Wheelock (1989). Iron, magnesium, and silicon in dust from Comet Halley. *Icarus* 80 (2): 225-242.
- Levy, R. L., M. A. Grayson and C. J. Wolf (1973). The organic analysis of the murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (3): 467-483.
- Lewis, J. S. (1972). Low temperature condensation from the solar nebula. *Icarus* 16 (2): 241-252.
- Lide, D. R. (2006). CRC. Handbook of chemistry and physics, 87th ed.
- Lunine, J. I., S. Engel, B. Rizk and M. Horanyi (1991). Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula. *Icarus* 94 (2): 333-344.
- Macfarlane, R. and D. Torgerson (1976). Californium-252 plasma desorption mass spectroscopy. *Science* 191 (4230): 920-925.
- Makarov, A. (2000). Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping : A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Analytical Chemistry* 72 (6): 1156-1162.
- Marsden, B. G. (1977). Orbital data on the existence of Oort's cloud of comets. IAU Colloq. 39: Comets, Asteroids, Meteorites: Interrelations, Evolution and Origins.
- Martins, Z. (2007). Chemical analysis of organic molecules in carbonaceous meteorites, Leiden University.
- Martins, Z., O. Botta, M. L. Fogel, M. A. Sephton, D. P. Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz and P. Ehrenfreund (2008). Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 270 (1-2): 130-136.
- Mathieu, E. (1868). Etude sur le mouvement vibratoire d'une membrane de forme elliptique. *Journal de mathématiques pures et appliquées* (tome XIII).
- Matthews, C. (1995a). Hydrogen cyanide polymers: from laboratory to space. *Planetary and Space Science* 43 (10-11): 1365-1370.
- Matthews, C. N. (1995b). Hydrogen cyanide polymers: from laboratory to space. *Planetary and Space Science*
- Dust, Molecules and Backgrounds: from Laboratory to Space* 43 (10-11): 1365-1370.
- Matthews, C. N. and R. Ludicky (1986). The dark nucleus of comet Halley: hydrogen cyanide polymers. 20th ESLAB Symposium on the Exploration of Halley's Comet. E. J. R. a. R. R. B. Battrick. ESA, Noordwijk (1986). 1: pp. 273-277.

- Matthews, C. N. and R. E. Moser (1966). Prebiological Protein Synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 56 (4): 1087-1094.
- Matthews, C. N. and R. E. Moser (1967). Peptide synthesis from hydrogen cyanide and water. *Nature* 215: 1230-1234.
- McDonnell, J. A. M., W. M. Alexander, W. M. Burton, E. Bussoletti, D. H. Clark, R. J. L. Grard, E. Grun, M. S. Hanner, D. W. Hughes, E. Igenbergs, H. Kuczera, B. A. Lindblad, J. C. Mandeville, A. Minafra, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, M. K. Wallis, J. C. Zarnecki, S. C. Chakaveh, G. C. Evans, S. T. Evans, J. G. Firth, A. N. Littler, L. Massonne, R. E. Olearczyk, G. S. Pankiewicz, T. J. Stevenson and R. F. Turner (1986). Dust density and mass distribution near comet Halley from Giotto observations. *Nature* 321 (6067s): 338-341.
- McKeegan, K. D., J. Aléon, J. Bradley, D. Brownlee, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, S. Fallon, C. Floss, J. Gilmour, M. Gounelle, G. Graham, Y. Guan, P. R. Heck, P. Hoppe, I. D. Hutcheon, J. Huth, H. Ishii, M. Ito, S. B. Jacobsen, A. Kearsley, L. A. Leshin, M.-C. Liu, I. Lyon, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, A. Meibom, S. Messenger, S. Mostefaoui, S. Mukhopadhyay, K. Nakamura-Messenger, L. Nittler, R. Palma, R. O. Pepin, D. A. Papanastassiou, F. Robert, D. Schlutter, C. J. Snead, F. J. Stadermann, R. Stroud, P. Tsou, A. Westphal, E. D. Young, K. Ziegler, L. Zimmermann and E. Zinner (2006). Isotopic Compositions of Cometary Matter Returned by Stardust. *Science* 314: 1724-1728.
- Meierhenrich, U. J., G. M. Muñoz Caro, J. H. Bredehöft, E. K. Jessberger and W. H.-P. Thiemann (2004). Identification of diamino acids in the Murchison meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101 (25): 9182-9186.
- Minard, R., H. P. G., G. R. C. and C. Matthews (1998). Structural investigations of Hydrogen Cyanide Polymers : New insight using TMAH Thermocholysis/GC-MS. *origins of life and evolution of the biosphere* 28 (461-473).
- Minard, R. D., W. Yang, P. Varma, J. Nelson and C. N. Matthews (1975). Heteropolypeptides from poly-a-cyanoglycine and hydrogen cyanide : a model for origin of protein. *Science* 190: 387-389.
- Mitchell, D. L., R. P. Lin, C. W. Carlson, A. Korth, H. Rème and D. A. Mendis (1992). the origin of complex organic ions in the coma of comet Halley. *Icarus* 98 (1): 125-133.
- Morbidelli, A. (2008). Comets and Their Reservoirs: Current Dynamics and Primordial Evolution. Trans-Neptunian Objects and Comets. D. Jewitt, A. Morbidelli and H. Rauer. Berlin Heidelberg, Springer 35: 79-163.
- Morbidelli, A., J. Chambers, J. I. Lunine, J. M. Petit, F. Robert, G. B. Valsecchi and K. E. Cyr (2000). Source regions and time scales for the delivery of water to Earth. *Meteor. Planet. Sci.* 35: 1309-1320.
- Moser, R. E., A. R. Clagget and C. N. Matthews (1968). Peptide formation from diaminomaleonitrile (HCN tetramer) and from aminomalononitrile (HCN trimer). *Tetrahedron Lett.*: 1599-1608.
- Moser, R. E. and C. N. Matthews (1968). Hydrolysis of aminoacetonitrile : peptide formation. *Experientia* 24: 658-659.
- Muñoz Caro, G. M., U. Meierhenrich, W. A. Schutte, W. H.-P. Thiemann and J. M. Greenberg (2004). UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: Detection of hexamethylenetetramine-based species. *Astronomy and Astrophysics* 413: 209-216.
- Niemann, H. B., S. K. Atreya, S. J. Bauer, K. Biemann, B. Block, G. R. Carignan, T. M. Donahue, R. L. Frost, D. Gautier, J. A. Haberman, D. Harpold, D. M. Hunten, G. Israel, J. I. Lunine, K. Mauersberger, T. C. Owen, F. Raulin, J. E. Richards and S. H. Way (2002). The Gas

- Chromatograph Mass Spectrometer for the Huygens Probe. *Space Science Reviews* 104 (1): 553-591.
- Niemann, H. B., D. N. Harpold, S. K. Atreya, G. R. Carignan, D. M. Hunten and T. C. Owen (1992). Galileo Probe Mass Spectrometer experiment. *Space Science Reviews* 60 (1): 111-142.
- Nier, A. O. (1940). A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements. *Physical Review* 11 (7): 212-216.
- Nier, A. O. (1947). A Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis. *Physical Review* 18 (6): 398-411.
- Nier, A. O., W. B. Hanson, M. B. McElroy, A. Seiff and N. W. Spencer (1972). Entry Science Experiments for Viking 1975. *Icarus* 16 (1): 74-91.
- Osip, D. J., D. G. Schleicher and R. L. Millis (1992). Comets: Groundbased observations of spacecraft mission candidates. *Icarus* 98 (1): 115-124.
- Palmer, P. T. and T. F. Limero (2001). Mass spectrometry in the U.S. space program: past, present, and future. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 12 (6): 656-675.
- Pchelintsev, V. V., A. Y. Sokolov and G. E. Zaikov (1988). Kinetic principles and mechanisms of hydrolytic degradation of mono- and polyacetals--A review. *Polym. Degrad. Stab.* 21 (4): 285-310.
- Peltzer, E. T. and J. L. Bada (1978). [alpha]-Hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature* 272 (5652): 443-444.
- Peltzer, E. T., J. L. Bada, G. Schlesinger and S. L. Miller (1984). The chemical conditions on the parent body of the murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids. *Advances in Space Research* 4 (12): 69-74.
- Pizzarello, S., Y. Huang, L. Becker, R. J. Poreda, R. A. Nieman, G. Cooper and M. Williams (2001). The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite. *Science* 293 (5538): 2236-2239.
- Plonka, A. (2001). Dispersive kinetics. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 97: 91-147.
- Plonka, A. and A. Paszkiewicz (1992). Kinetics in dynamically disorder systems: time scale dependence of reaction patterns in condensed media. *J. Chem. Phys.* 96 (2): 1128-1133.
- Plonka, A. and A. Paszkiewicz (1996). Phenomenological interpretation of kinetics with time dependent specific reaction rates. *Chem. Phys.* 212: 1-8.
- Rice, J. M., G. O. Dudek and M. Barber (1965). Mass Spectra of Nucleic Acid Derivatives. Pyrimidines. *Journal of the American Chemical Society* 87 (20): 4569-4576.
- Rushneck, D. R., A. V. Diaz, D. W. Howarth, J. Rampacek, K. W. Olson, W. D. Dencker, P. Smith, L. McDavid, A. Tomassian and M. Harris (1978). Viking gas chromatograph-mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments* 49: 817-834.
- Sagdeev, R. Z., J. Kissel, J. L. Bertaux, V. N. Angarov, J. E. Blamont, K. Buchler, E. N. Evlanov, M. N. Fomenkova, H. von Hoerner, V. N. Khromov, G. G. Managadze, S. N. Podkolzin, V. D. Shapiro, S. R. Tabaldyev and B. V. Zubkov (1986). The Element Composition of Comet Halley Dust Particles - Preliminary Results from the VEGA PUMA Analyzers. *Soviet Astronomy Letters* 12: 254.
- Sandford, S. A., J. Aleon, C. M. O. D. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, J. Borg, J. P. Bradley, D. E. Brownlee, J. R. Brucato, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, J. P. Dworkin, G. Ferrini, H. Fleckenstein, G. J. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, M. K. Gilles, D. P. Glavin, M. Gounelle, F. Grossemy, C. Jacobsen, L. P. Keller, A. L. D. Kilcoyne, J. Leitner, G. Matrajt, A. Meibom, V. Mennella, S. Mostefaoui, L. R. Nittler, M. E. Palumbo, D. A. Papanastassiou, F. Robert, A.

- Rotundi, C. J. Snead, M. K. Spencer, F. J. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, P. Tsou, T. Tyliszczak, A. J. Westphal, S. Wirick, B. Wopenka, H. Yabuta, R. N. Zare and M. E. Zolensky (2006). Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science* 314 (5806): 1720-1724.
- Sandford, S. A., S. Bajt, S. J. Clemett, G. D. Cody, G. Cooper, B. T. Degregorio, V. de Vera, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, G. J. Flynn, D. P. Glavin, A. Lanzirotti, T. Limero, M. P. Martin, C. J. Snead, M. K. Spencer, T. Stephan, A. Westphal, S. Wirick, R. N. Zare and M. E. Zolensky (2010). Assessment and control of organic and other contaminants associated with the Stardust sample return from comet 81P/Wild 2. *Meteoritics & Planetary Science* 45: 406-433.
- Savoie, D. (2006). Cosmographie. Comprendre les mouvements du soleil, de la lune et des planètes, Belin
- Schleicher, D. G. (2006). Compositional and physical results for Rosetta's new target Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from narrowband photometry and imaging *Icarus* 181 (2): 442-457.
- Schmitt-Kopplin, P., Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebeuegi, G. Eckel and N. Hertkorn (2010). High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *PNAS* 107 (7): 2763-2768.
- Schutte, W., L. Allamandola and S. Sandford (1993a). Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. *Science* 259 (5098): 1143-1145.
- Schutte, W. A., L. J. Allamandola and S. A. Sandford (1993b). An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions. *Icarus* 104 (1): 118-137.
- Sephton, M. A. (2002). Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural product report* 19: 292-311.
- Siebrand, W. and T. A. Wildman (1986). Dispersive kinetics: a structural approach to nonexponential processes in disordered media. *Acc. Chem. Res.* 19: 238-243.
- Stoks, P. G. and A. W. Schwartz (1979). Uracil in carbonaceous meteorites. *Nature* 282 (5740): 709-710.
- Stoks, P. G. and A. W. Schwartz (1981). Nitrogen-heterocyclic compounds in meteorites: significance and mechanisms of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (4): 563-569.
- Strazzulla, G., G. A. Baratta, R. E. Johnson and B. Donn (1991). Primordial comet mantle: Irradiation production of a stable organic crust. *Icarus* 91 (1): 101-104.
- Sunshine, J. M., M. F. A'Hearn, O. Groussin, J.-Y. Li, M. J. S. Belton, W. A. Delamere, J. Kissel, K. P. Klaasen, L. A. McFadden, K. J. Meech, H. J. Melosh, P. H. Schultz, P. C. Thomas, J. Veverka, D. K. Yeomans, I. C. Busko, M. Desnoyer, T. L. Farnham, L. M. Feaga, D. L. Hampton, D. J. Lindler, C. M. Lisse and D. D. Wellnitz (2006). Exposed Water Ice Deposits on the Surface of Comet 9P/Tempel 1 *Science* 311: 1453-1455.
- Sunshine, J. M., O. Groussin, P. H. Schultz, M. F. A'Hearn, L. M. Feaga, T. L. Farnham and K. P. Klaasen (2007). The distribution of water ice in the interior of Comet Tempel 1. *Icarus* 190 (2): 284-294.
- Tadokoro, H., M. Kobayashi, Y. Kawaguchi, A. Kobayashi and S. Murahashi (1963). Normal vibration of the polymer molecules of helical configuration. III. Polyoxymethylene and polyoxymethylene- d_2 . *J. Chem. Phys.* 38 (3): 703-721.

- Terlemezyan, L., M. Mihailov, P. Schmidt and B. Schneider (1978). Conformational Changes of Poly(oxymethylene) induced by pressure and mechanical treatment. *Makromol. Chem.* 179: 807-813.
- The Static SIMS Library 4 (2006). J. C. Vickerman, D. Briggs and A. Henderson. Manchester, UK, SurfaceSpectra.
- Thomas, N. (2009). The nuclei of Jupiter family comets: A critical review of our present knowledge. *Planetary and Space Science* 57: 1106-1117.
- Trujillo, C. A., D. C. Jewitt and J. X. Luu (2001). Properties of the Trans-Neptunian Belt: Statistics from the Canada-France-Hawaii Telescope Survey. *The Astronomical Journal* 122: 457-473.
- Van der Rest, G. (2003). Spectrométrie de masse à transformée de fourier: notion de base et quelques applications. *Ecole de Printemps SFSM-CJSM*.
- Van der Velden, W. and A. W. Schwartz (1977). Search for purines and pyrimidines in Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 961-968.
- Vanysek, V. and N. C. Wickramasinghe (1975). Formaldehyde polymers in comets. *Astrophysics and Space Science* 33: L19-L28.
- Vickerman, J. C. (2001). TOF-SIMS_ an Overview. TOF-SIMS. Surface analysis by mass spectrometry. J. C. Vickerman and D. Briggs, IM Publications, SurfaceSpectra Limited.
- Vinogradoff, V., F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé and T. Chiavassa (2011). New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *A&A* 530: id.A128.
- Völker (1960a). Polymeric hydrogen cyanide. *Angew. Chem* 72: 379-384.
- Völker (1960b). Polymeric hydrogen cyanide. *Angewandte Chemie* 72: 379-384.
- von Zahn, U., K. H. Fricke, D. M. Hunten, D. Krankowsky, K. Mauersberger and O. A. Nier (1980). The upper atmosphere of Venus during morning conditions. *Journal of Geophysical Research* 85: 7829-7840.
- Vuitton, V., J.-Y. Bonnet, M. Frisari, R. Thissen, E. Quirico, O. Dutuit, B. Schmitt, L. Le Roy, N. Fray, H. Cottin, E. Sciamma O'Brien, N. Carrasco and C. Szopa (2010). Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins *Faraday Discussions* 147 495-508.
- Waite, J. H., W. S. Lewis, W. T. Kasprzak, V. G. Anicich, B. P. Block, T. E. Cravens, G. G. Fletcher, W. H. Ip, J. G. Luhmann, R. L. McNutt, H. B. Niemann, J. K. Parejko, J. E. Richards, R. L. Thorpe, E. M. Walter and R. V. Yelle (2004). The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) Investigation. *Space Science Reviews* 114 (1): 113-231.
- Walker, J. (1964). Formaldehyde 3rd ed. New York, Reinhold.
- Warren, C. B., R. D. Minard and C. N. Matthews (1974). Synthesis of alpha-cyanoglycine N-carboxyanhydride and alpha-cyanoglycine. *Journal of Organic Chemistry* 39: 3375-3378.
- Weissman, P. R. (1986). Are cometary nuclei primordial rubble piles? *Nature* 320: 242-244.
- Weissman, P. R., E. Asphaug, S. C. Lowry, H. U. Keller and H. A. Weaver (2004). Structure and density of cometary nuclei. Comets II. M. C. Festou, H. U. Keller and H. A. Weaver. Tucson, USA, the University of Arizona Press: 337-357.
- Whipple, F. L. (1950). A comet model. I. The acceleration of Comet Encke. *The Astrophysical Journal* (111): 375-394.
- Wooden, D. H., D. E. Harker, C. E. Woodward, H. M. Butner, C. Koike, F. C. Witteborn and C. W. McMurtry (1999). Silicate Mineralogy of the Dust in the Inner Coma of Comet C/1995 01 (Hale-Bopp) Pre- and Postperihelion. *The Astrophysical Journal* 517: 1034-1058.

- Wright, I. P., S. J. Barber, G. H. Morgan, A. D. Morse, S. Sheridan, D. J. Andrews, J. Maynard, D. Yau, S. T. Evans, M. R. Leese, J. C. Zarnecki, B. J. Kent, N. R. Waltham, M. S. Whalley, S. Heys, D. L. Drummond, R. L. Edeson, E. C. Sawyer, R. F. Turner and C. T. Pillinger (2007). Ptolemy an Instrument to Measure Stable Isotopic Ratios of Key Volatiles on a Cometary Nucleus. *Space Sci. Rev.* 128: 363-381.
- Young, D. T., J. J. Berthelier, M. Blanc, J. L. Burch, A. J. Coates, R. Goldstein, M. Grande, T. W. Hill, R. E. Johnson, V. Kelha, D. J. McComas, E. C. Sittler, K. R. Svenes, K. Szegö, P. Tanskanen, K. Ahola, D. Anderson, S. Bakshi, R. A. Baragiola, B. L. Barraclough, R. K. Black, S. Bolton, T. Booker, R. Bowman, P. Casey, F. J. Crary, D. Delapp, G. Dirks, N. Eaker, H. Funsten, J. D. Furman, J. T. Gosling, H. Hannula, C. Holmlund, H. Huomo, J. M. Illiano, P. Jensen, M. A. Johnson, D. R. Linder, T. Luntama, S. Maurice, K. P. McCabe, K. Mursula, B. T. Narheim, J. E. Nordholt, A. Preece, J. Rudzki, A. Ruitberg, K. Smith, S. Szalai, M. F. Thomsen, K. Viherkanto, J. Vilppola, T. Vollmer, T. E. Wahl, M. Wüest, T. Ylikorpi and C. Zinsmeyer (2004). Cassini Plasma Spectrometer Investigation. *Space Science Reviews* 114 (1): 1-112.
- Yuen, G. U. and K. A. Kvenvolden (1973). Monocarboxylic Acids in Murray and Murchison Carbonaceous Meteorites. *Nature* 246 (5431): 301-303.
- Zimmermann, H. and J. Behnisch (1982). Thermogravimetric investigations on the kinetics of thermal degradation of polyoxymethylenes. *Thermochimica Acta* 59: 1-8.
- Zinner, E. and M. S. Matthews (1988). Interstellar cloud material in meteorites. Meteorites and the Early Solar System. J. F. Kerridge: 956-983.
- Zolensky, M. E., T. J. Zega, H. Yano, S. Wirick, A. J. Westphal, M. K. Weisberg, I. Weber, J. L. Warren, M. A. Velbel, A. Tsuchiyama, P. Tsou, A. Toppani, N. Tomioka, K. Tomeoka, N. Teslich, M. Taheri, J. Susini, R. Stroud, T. Stephan, F. J. Stadermann, C. J. Snead, S. B. Simon, A. Simionovici, T. H. See, F. Robert, F. J. M. Rietmeijer, W. Rao, M. C. Perronnet, D. A. Papanastassiou, K. Okudaira, K. Ohsumi, I. Ohnishi, K. Nakamura-Messenger, T. Nakamura, S. Mostefaoui, T. Mikouchi, A. Meibom, G. Matrajt, M. A. Marcus, H. Leroux, L. Lemelle, L. Le, A. Lanzirotti, F. Langenhorst, A. N. Krot, L. P. Keller, A. T. Kearsley, D. Joswiak, D. Jacob, H. Ishii, R. Harvey, K. Hagiya, L. Grossman, J. N. Grossman, G. A. Graham, M. Gounelle, P. Gillet, M. J. Genge, G. Flynn, T. Ferroir, S. Fallon, D. S. Ebel, Z. R. Dai, P. Cordier, B. Clark, M. Chi, A. L. Butterworth, D. E. Brownlee, J. C. Bridges, S. Brennan, A. Brearley, J. P. Bradley, P. Bleuet, P. A. Bland and R. Bastien (2006). Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples. *Science* 314: 1735-1739.

Annexe I :

Spectres de masse d'ions positifs et négatifs de tous les composés analysés

L'annexe I présente les spectres de masse d'ions positifs et négatifs de tous les composés analysés avec l'instrument d'Orléans, ainsi que leur interprétation.

Cette annexe est divisée en deux parties : la première est relative aux spectres de masse d'ions positifs, la deuxième est relative aux spectres de masse d'ions négatifs.

Dans chacune de ses parties, sont présentés les spectres de masse des bases azotées, puis des autres hétérocycles azotés, des acides carboxyliques, de l'éther (par ordre croissant de masse molaire) puis des échantillons représentatifs de la matière organique cométaire.

Un tableau récapitulant toutes les signatures caractéristiques de l'échantillon est situé juste après chaque spectre de masse.

Ce tableau est constitué de trois colonnes :

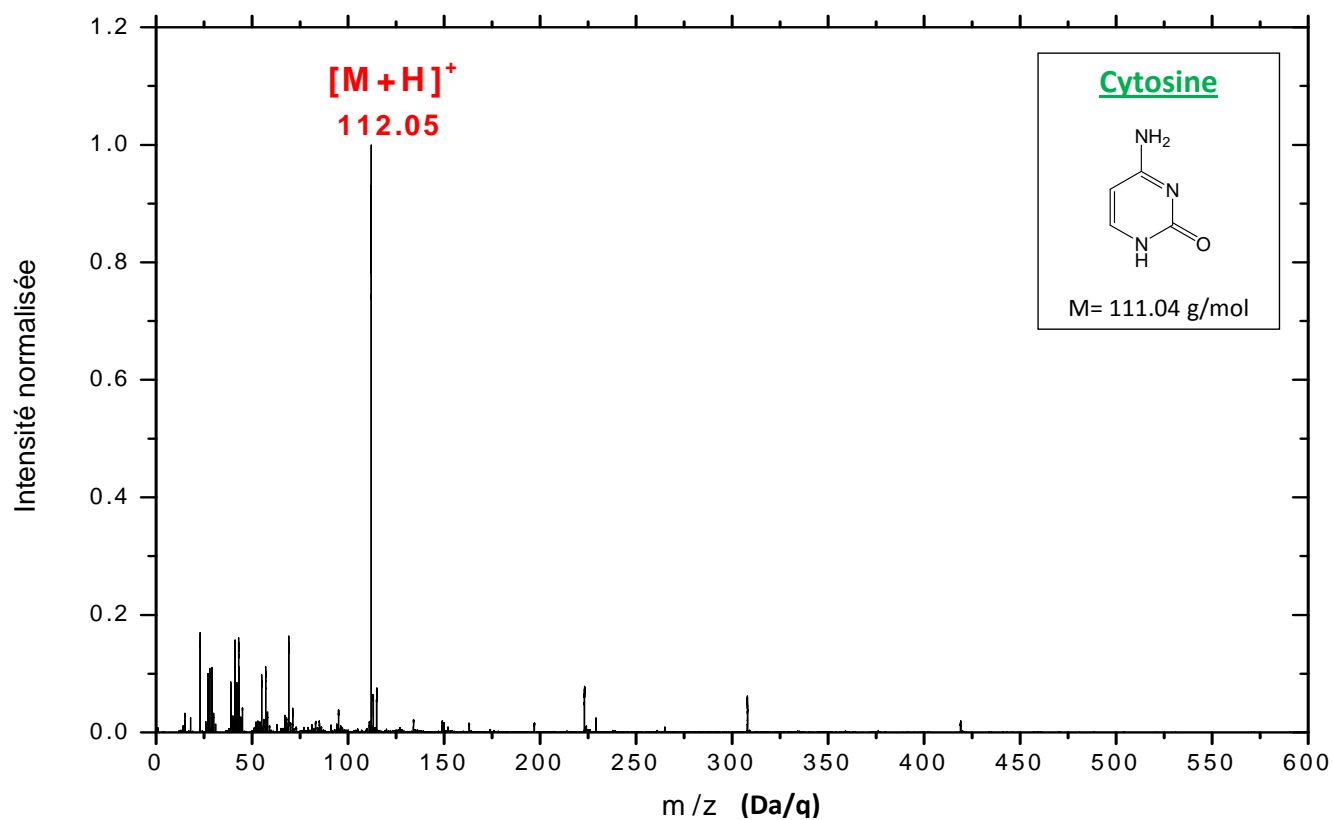
La colonne « ions » correspond aux formules brutes des ions potentiellement associés au rapport m/z du centroïde d'un pic dans le spectre de masse. Pour les composés purs, cette colonne renseigne également sur le fragment potentiellement perdu par l'ion pseudo-moléculaire.

La colonne « masse exacte » correspond au calcul théorique des masses molaires associées à chaque formule brute présente dans la colonne « ions »

La colonne « masse mesurée » correspond aux rapports m/z des centroïdes des pics mesurés dans les spectres de masse.

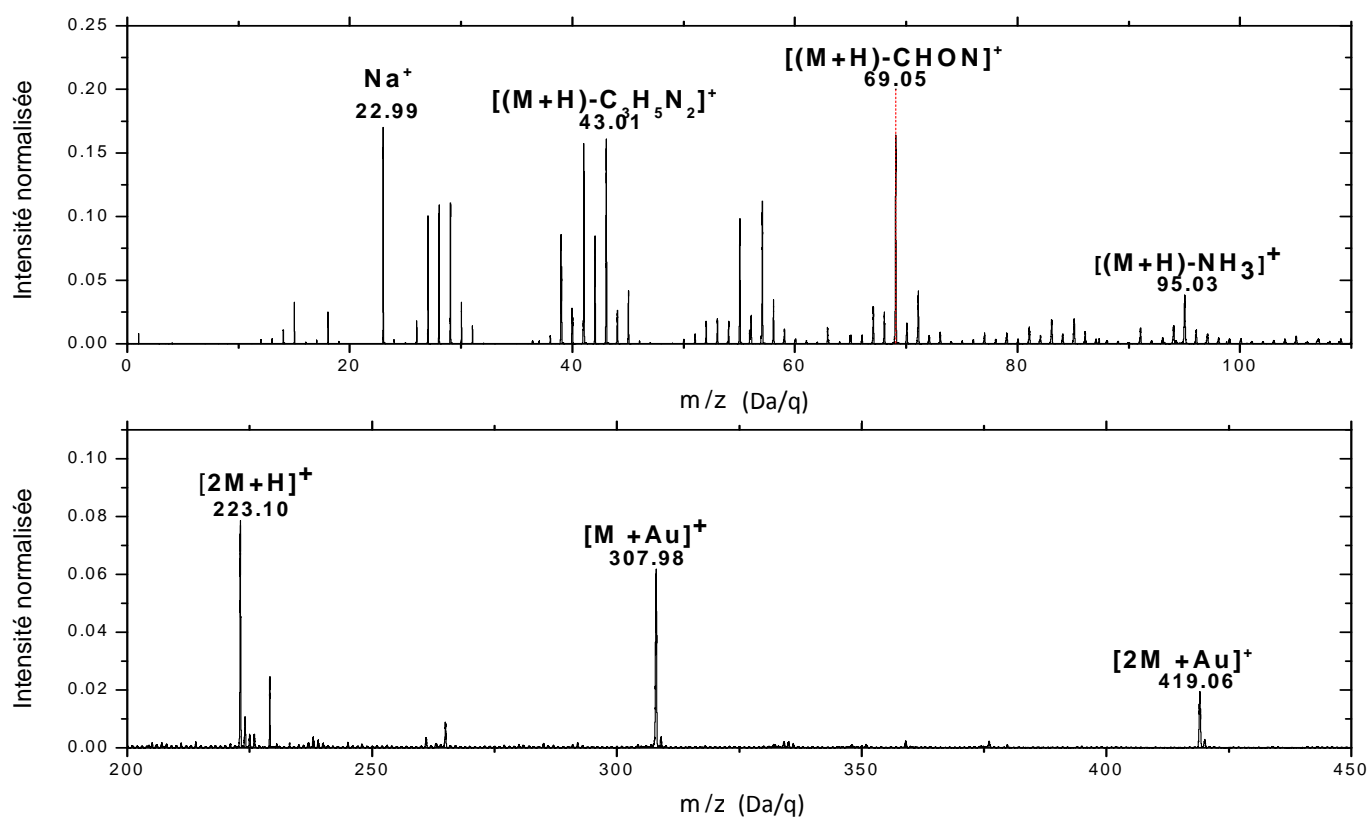
Il faut noter que pour chaque rapport m/z des centroïdes des pics, il peut exister plusieurs interprétations donc plusieurs formules brutes possibles. Toutes les interprétations proposées sont des suggestions.

Les spectres de masse d'ions positifs



274

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

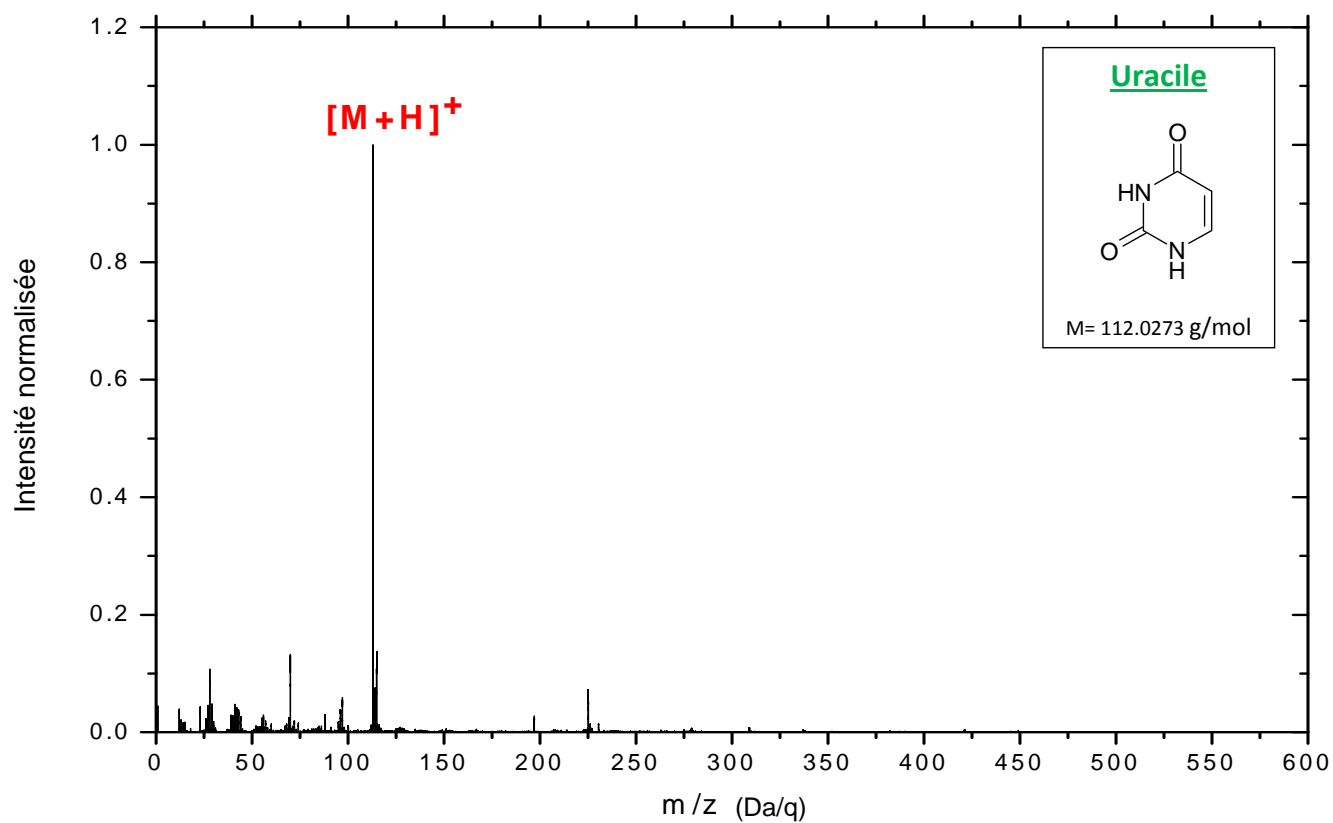


275

Signatures caractéristiques de la cytosine

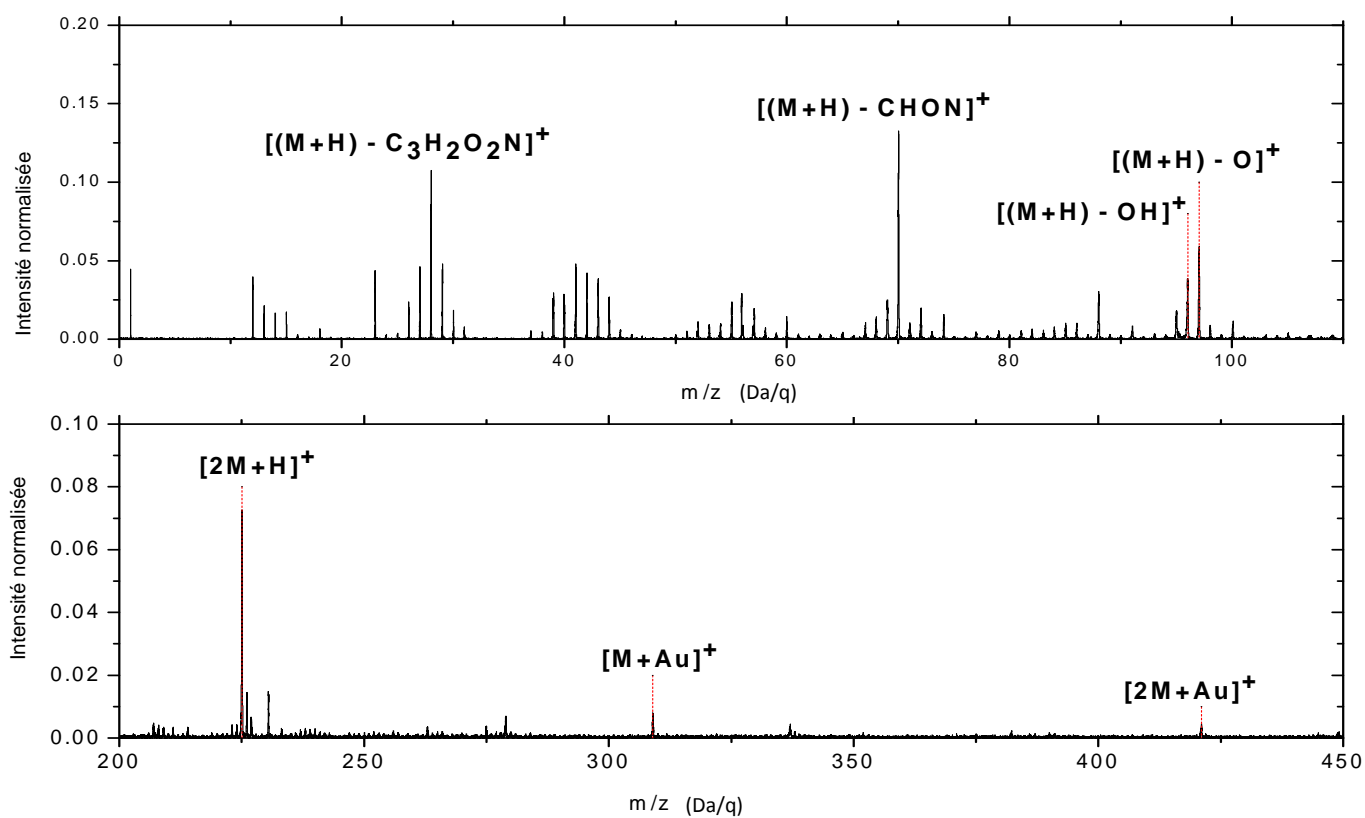
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
NH ₃ ⁺		17.027	17.03
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
CN ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₅ N ₃ O] ⁺	26.003	26.01
C ₂ H ₂ ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₄ N ₃ O] ⁺	26.020	26.01
HCN ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₅ N ₂ O] ⁺	27.011	27.02
C ₂ H ₃ ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₃ N ₃ O] ⁺	27.020	27.02
CNH ₂ ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₄ N ₂ O] ⁺	28.019	28.02
C ₂ HN ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₅ N ₂ O] ⁺	39.011	39.02
C ₂ H ₂ N ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₄ NO] ⁺	40.019	40.02
C ₃ H ₅ ⁺	[(M+H)-CHN ₃ O] ⁺	41.040	41.03
CN ₂ H ₂ ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₄ NO] ⁺	42.022	42.03
CONH ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₅ N ₂] ⁺	43.006	43.01
C ₂ H ₅ N ⁺	[(M+H)-C ₂ HN ₂ O] ⁺	43.042	43.01
C ₃ H ₂ O ⁺	[(M+H)-CH ₄ N ₃] ⁺	54.011	54.03
C ₃ H ₃ O ⁺	[(M+H)-CH ₃ N ₃] ⁺	55.018	55.05
C ₂ H ₃ N ₂ ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₃ NO] ⁺	55.030	55.05
		0.000	56.05
[CN ₃ H ₃] ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₃ O] ⁺	57.033	57.07
CN ₃ H ₄ ⁺	[(M+H)-C ₃ H ₂ O] ⁺	58.041	58.07
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[(M+H)-CONH ₂] ⁺	68.037	68.03
C ₃ H ₃ NO ⁺	[(M+H)-CNHNNH ₂] ^{+o}	69.021	69.05
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	[(M+H)-CONH] ^{+o}	69.045	69.05
C ₃ H ₄ ON ⁺	[(M+H)-CN ₂ H ₂] ^{+o}	70.029	70.05
		0.000	71.08
		0.000	83.07

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
		0.000	84.06
		0.000	85.08
C ₂ H ₄ N ₃ O ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₂] ⁺	86.035	86.07
C ₃ H ₆ N ₂ O ⁺	[(M+H)-CN] ⁺	86.048	86.07
		0.000	91.04
		0.000	94.03
C ₄ H ₃ N ₂ O ⁺	[(M+H)-NH ₃] ⁺	95.025	95.02
C ₄ H ₄ N ₂ O ⁺	[(M+H)-NH ₂] ⁺	96.032	96.05
C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺	[(M+H)] ⁺	112.051	112.05
C ₄ H ₇ N ₃ O ⁺	[(M+H ₂)] ^{+o}	113.059	113.06
	[(M+Na)] ⁺	127.062	127.06
	[(M+Na)] ⁺	134.033	134.04
	[(M+K)] ⁺	150.007	150.01
		0.000	152.07
		0.000	163.07
	[(2M+H)] ⁺	223.094	223.10
			229.09
	[(M+Au)] ⁺	308.010	308.00
	[(3M+H)] ⁺	334.138	334.10
	[(2M+Au)] ⁺	419.054	419.06



278

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

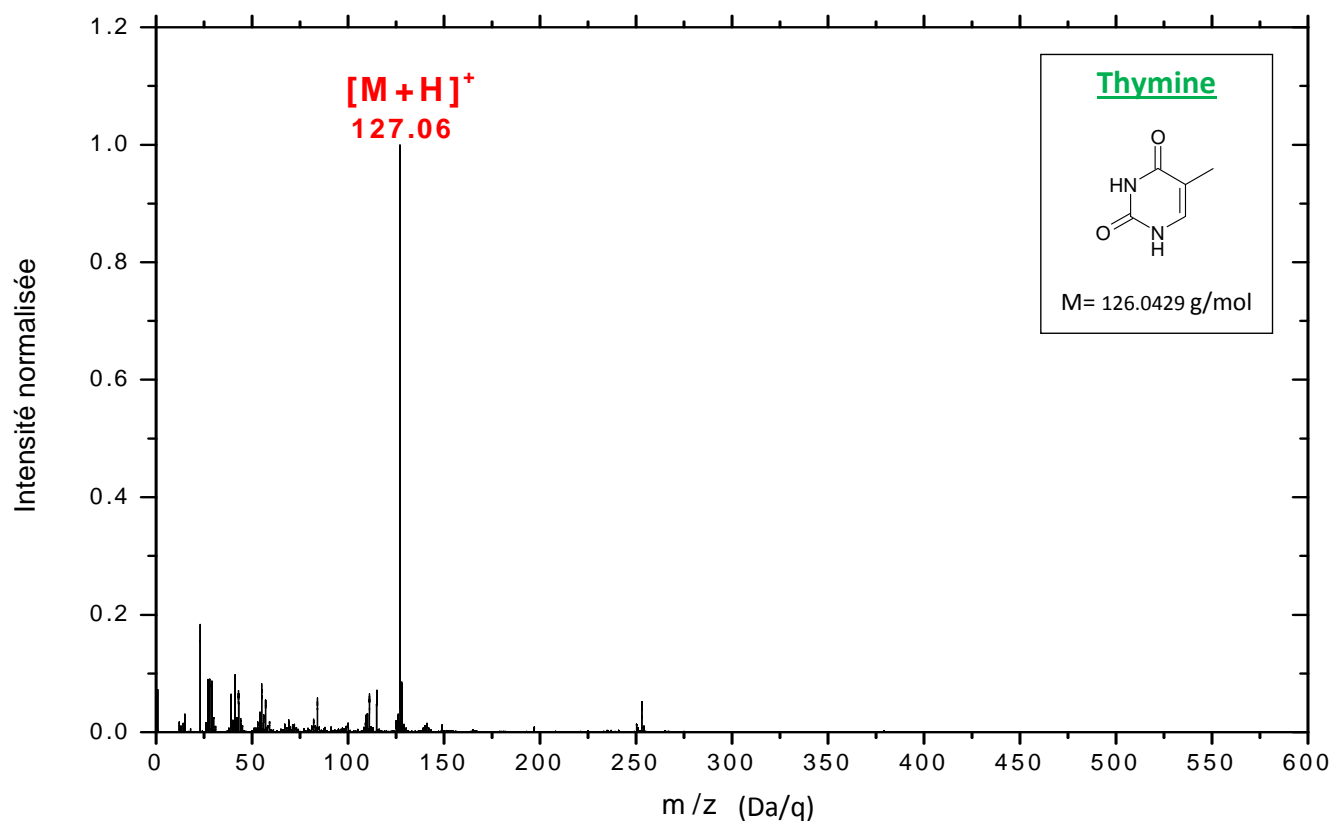


279

Signatures caractéristiques de l'Uracile

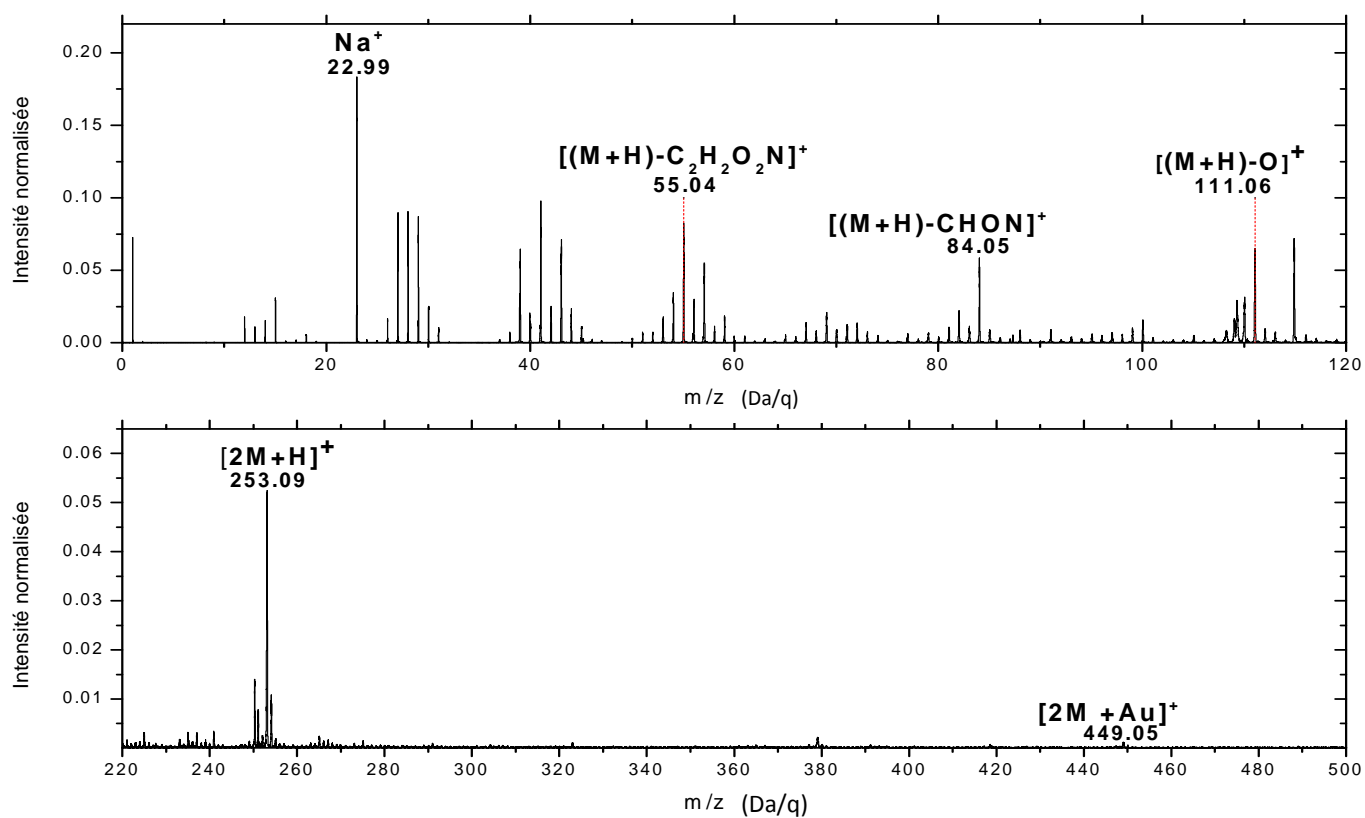
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺	[(M+H) - C ₄ H ₄ O ₂ N ₂]	1.008	1.01
C ⁺	[M+H] - C ₃ H ₅ O ₂ N ₂	12.000	12.00
CH ⁺	[M+H] - C ₃ H ₄ O ₂ N ₂	13.008	13.01
CH ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ O ₂ N ₂	14.016	14.02
NH ₄ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₂ O ₂ N	18.034	18.04
C ₂ H ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ O ₂ N ₂	26.016	26.02
CH ₂ N ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ O ₂ N	28.019	28.02
CH ₄ N ⁺	[M+H] - C ₃ HO ₂ N	30.034	30.04
C ₂ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₂ HO ₂ N	42.034	42.03
CNO ⁺	[M+H] - C ₃ H ₅ ON	41.998	42.03
C ₂ H ₄ O ⁺	[M+H] - C ₂ HON ₂	44.026	44.02
CH ₂ ON ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ ON	44.014	44.02
N ₃ H ₂ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₂ O ₂	44.025	44.02
C ₃ H ₂ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ O ₂ N	52.019	52.02
C ₄ H ₇ ⁺		55.055	55.05
C ₃ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₂ O ₂ N	55.042	55.05
C ₄ H ₅ N ⁺	[M+H] - CO ₂ N	67.042	67.04
C ₄ H ₄ O ⁺	[M+H] - CHON ₂	68.026	68.03
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺		68.025	68.03
C ₃ H ₃ ON ⁺	[M+H] - CH ₂ ON	69.021	69.02
C ₃ H ₄ ON ⁺	[M+H] - CHON	70.029	70.03
C ₄ H ₆ O ⁺	[M+2H] - N ₂ O	70.042	70.03
C ₃ H ₄ N ₂ O ⁺	[M+H] - CH ₂ O	84.032	84.04
C ₃ H ₅ N ₂ O ⁺	[M+H] - CHO	85.040	85.05
C ₃ H ₆ N ₂ O ⁺	[M+H] - CO	86.048	86.05
C ₄ H ₃ N ₂ O ⁺	[M+H] - H ₂ O	95.025	95.03
C ₄ H ₄ N ₂ O ⁺	[M+H] - OH	96.032	96.01

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₄ H ₅ N ₂ O ⁺	[M+H] - O	97.040	97.04
C ₄ H ₄ O ₂ N ₂ ⁺	M	112.027	112.03
C₄H₅N₂O₂⁺	[M+H]	113.035	113.04
C ₄ H ₆ O ₂ N ₂ ⁺	[M+H] + H	114.043	114.04
C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ ⁺	[M+H] + CH	126.043	126.05
C ₅ H ₈ N ₂ O ₂ ⁺	[M+H] + CH ₂	127.051	127.04
C ₈ H ₉ O ₄ N ₄ ⁺	[2M+H]	225.062	225.06
	M + Au	308.994	308.99
	2M + Au	421.022	421.04746



282

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

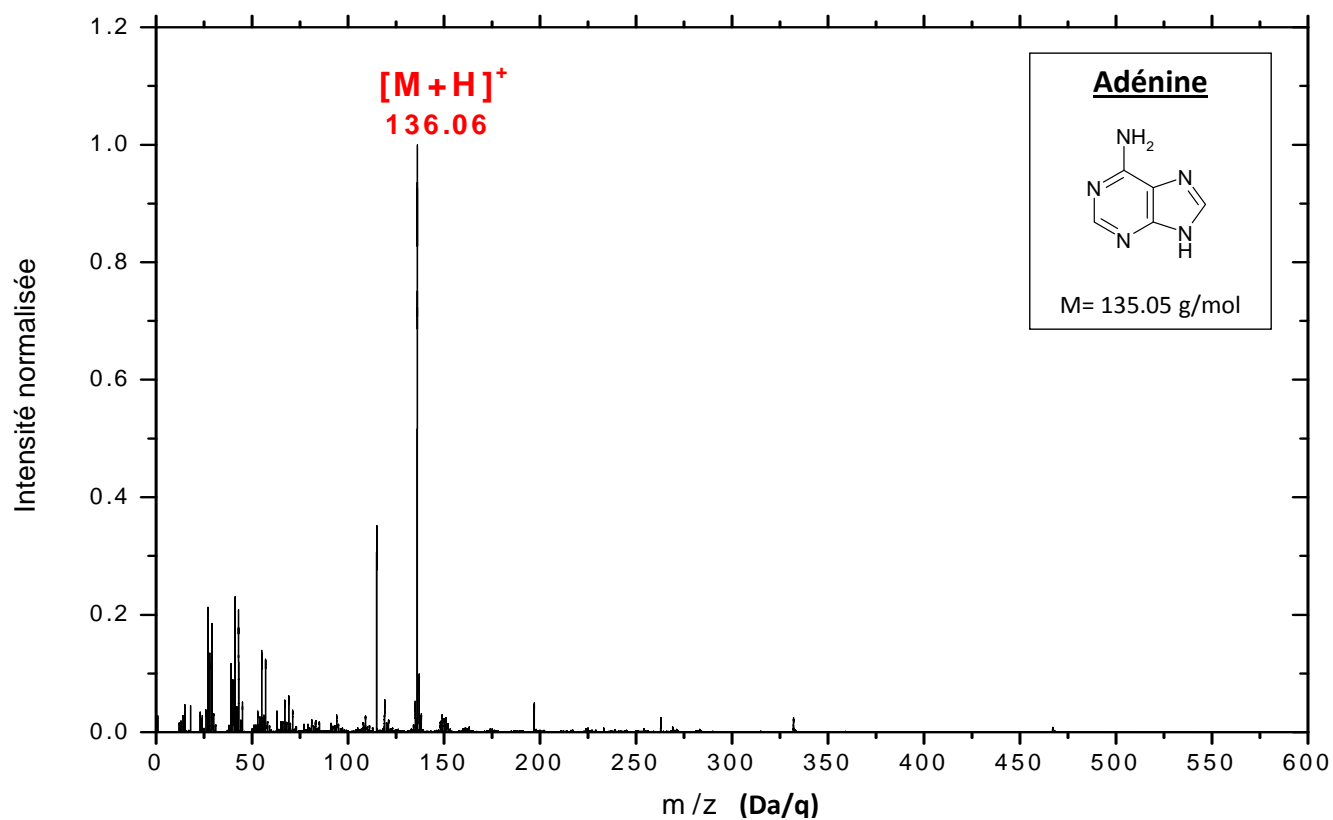


283

Signatures caractéristiques de la Thymine

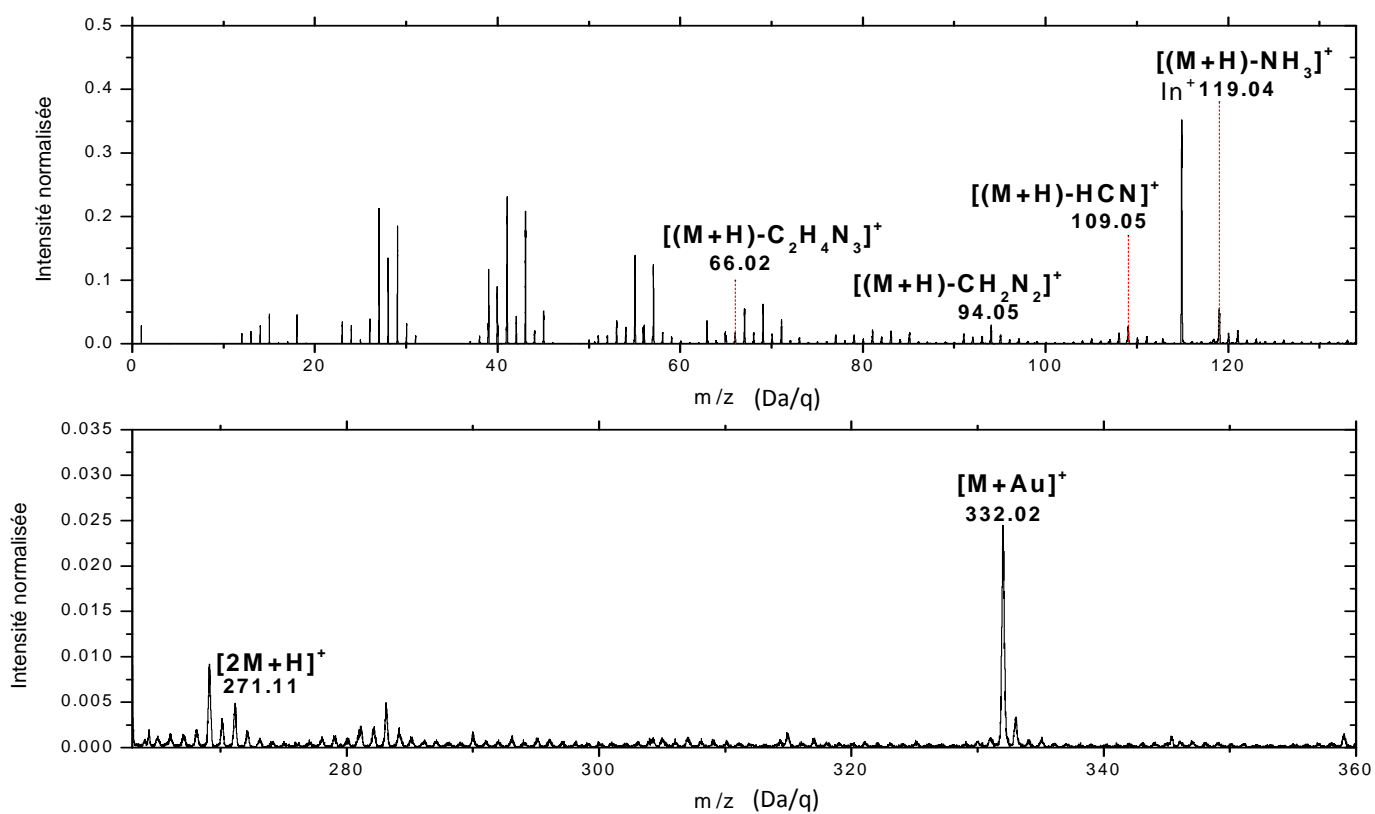
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺	[M+H] - C ₅ H ₆ O ₂ N ₂	1.008	1.01
C ⁺	[M+H] - C ₄ H ₇ O ₂ N ₂	12.000	12.00
CH ⁺	[M+H] - C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	13.008	13.01
CH ₂ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₅ O ₂ N ₂	14.016	14.02
CH ₃ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₄ O ₂ N ₂	15.023	15.02
NH ₂ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₅ O ₂ N	16.019	16.02
NH ₃ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₄ O ₂ N	17.027	17.03
NH ₄ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₃ O ₂ N	18.034	18.04
C ₂ H ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₅ O ₂ N ₂	26.016	26.02
C ₂ H ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₄ O ₂ N ₂	27.023	27.02
CH ₂ N ⁺	[M+H] - C ₄ H ₅ O ₂ N	28.019	28.02
CH ₂ ON ⁺	[M+H] - C ₄ H ₅ ON	44.014	44.02
C ₂ H ₄ O ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ O ₂ N ₂	44.026	44.02
C ₂ H ₅ O ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ ON ₂	45.034	45.04
N ₃ H ₃ ⁺		45.033	45.04
C ₃ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ O ₂ N	54.034	54.03
C ₄ H ₆ ⁺	[M+H] - CHO ₂ N ₂	54.047	54.03
C ₃ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ O ₂ N	55.042	55.05
C ₄ H ₇ ⁺	[M+H] - CO ₂ N ₂	55.055	55.05
C ₃ H ₆ N ⁺	[M+H] - C ₂ HO ₂ N	56.050	56.05
C ₄ H ₄ N ⁺	[M+H] - CH ₃ O ₂ N	66.034	66.04
C ₄ H ₆ N ⁺	[M+H] - CHO ₂ N	68.050	68.05
C ₄ H ₆ O ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₂ O	70.042	70.05
C ₃ H ₆ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ HO ₂	70.053	70.05
C ₄ H ₄ NO ⁺	[M+H] - CH ₃ NO	82.029	82.04
C ₄ H ₆ NO ⁺	[M+H] - CHNO	84.045	84.05
C ₅ H ₆ ON ⁺	[M+H] - HNO	96.045	96.05

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₆ H ₈ O		96.058	96.05
C ₅ H ₇ NO	[M+H] - NO	97.053	97.05
C ₄ H ₅ N ₂ O	[M+H] - CH ₂ O	97.040	97.05
C ₄ H ₆ N ₂ O	[M+H] - CHO	98.048	98.05
C ₅ H ₄ NO ₂	[M+H] - NH ₃	110.024	110.03
C ₅ H ₇ N ₂ O	[M+H] - O	111.056	111.06
C ₅ H ₅ O ₂ N ₂	[M-H]	125.035	125.04
C ₅ H ₆ O ₂ N ₂	M	126.043	126.05
C ₅ H ₇ O ₂ N ₂	[M+H]	127.051	127.05
	[M+H] + H	128.059	128.06
C ₆ H ₇ O ₂ N ₂	[M+H] + C	139.051	139.05
C ₆ H ₈ O ₂ N ₂	[M+H] + CH	140.059	140.05
C ₆ H ₉ O ₂ N ₂	[M+H] + CH ₂	141.066	141.07
C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂	[M+H] + CH ₃	142.074	142.07
C ₆ H ₁₁ O ₂ N ₂	[M+H] + CH ₄	143.082	143.05
C ₅ H ₇ O ₃ N ₂	[M+H] + O	143.046	143.05
			149.04
	M+K	165.007	165.04
	[2M+H] - 3H	250.070	250.32
	[2M+H]	253.094	253.10
	[2M+H] + H	254.101	254.10
	[M-H] + Au	322.002	323.00
	[3M] - H	379.137	379.13
		0.000	418.55
	2M+ Au	449.053	449.05
	[4M+H] - 3H	505.180	505.11



286

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



287

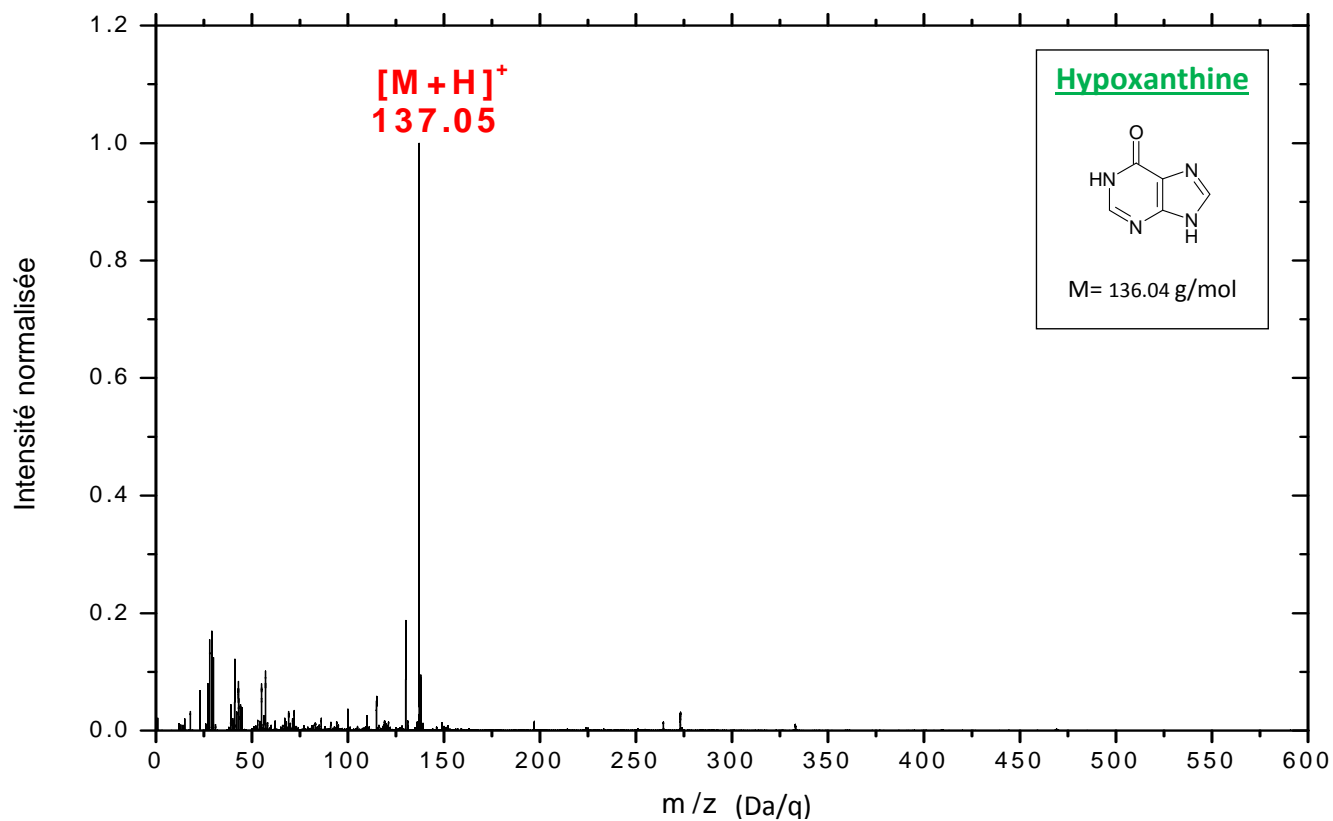
Signatures caractéristiques de l'adénine

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
NH ₂ ⁺		16.019	16.02
NH ₃ ⁺		17.027	17.03
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
C ₂ H ₃ ⁺		27.023	27.02
CNH ₂ ⁺		28.019	28.02
C ₂ H ₂ N ⁺	[M+H] - C ₃ H ₄ N ₄	40.019	40.02
C ₂ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₄ H ₂ N ₄	42.034	42.04
C ₄ H ₂ ⁺	[M+H] - CH ₄ N ₅	50.016	50.01
C ₃ HN ⁺	[M+H] - C ₂ H ₆ N ₄	51.011	51.02
C ₄ H ₃ ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₅	51.023	51.02
C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₄ N ₂	54.022	54.03
C ₃ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₄	54.034	54.03
C ₃ H ₅ N ⁺		55.042	55.05
C ₅ H ₃ ⁺	[M+H] - N ₅ H ₃	63.023	63.02
C ₄ H ₃ N ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₄	65.027	65.03
C ₃ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₆ N ₃	66.022	66.02
C ₃ H ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - HCN - CH ₂ N ₂	67.030	67.03
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₃	68.037	68.04
C ₅ H ₉ ⁺		69.070	69.07
C ₅ H ₃ N ⁺	[M+H] - N ₃ H ₃	77.027	77.02
C ₄ H ₅ N ₂ ⁺	[M+H] - CHN ₄	81.045	81.05
C ₃ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₂	82.041	82.03
C ₂ H ₂ N ₄ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ N	82.028	82.03
C ₄ H ₂ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₄ N ₂	92.025	92.02
C ₄ H ₃ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₂	93.033	93.03
C ₅ H ₅ N ₂ ⁺	[M+H] - N ₃ H	93.045	93.03
C ₄ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂	94.041	94.03

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₃ H ₂ N ₄ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₄ N ₂	94.028	94.03
C ₄ H ₅ N ₃ ⁺	[M+H] - CHN ₂	95.048	95.05
C ₄ H ₆ N ₃ ⁺	[M+H] - CN ₂	96.056	96.05
C ₃ H ₄ N ₄ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N	96.044	96.05
C ₅ H ₂ N ₃ ⁺	[M+H] - N ₂ H ₄	104.025	104.03
C ₄ H ₃ N ₄ ⁺	[M+H] - CH ₃ N	107.036	107.04
C ₄ H ₄ N ₄ ⁺	[M+H] - CH ₂ N	108.044	108.03
C ₃ H ₂ N ₅ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₄ N	108.031	108.03
C ₃ H ₃ N ₅ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃	109.039	109.04
C ₄ H ₅ N ₄ ⁺	[M+H] - HCN	109.051	109.04
C ₅ H ₃ N ₄ ⁺	[M+H] - NH ₃	119.036	119.02
C ₄ HN ₅ ⁺	[M+H] - CH ₅	119.023	119.02
C ₅ H ₄ N ₄ ⁺	[M+H] - NH ₂	120.044	120.04
C ₅ H ₅ N ₄ ⁺	[M+H] - NH ₃	121.051	121.04
C ₅ H ₄ N ₅ ⁺	[M-H]	134.047	134.03
C ₅ H ₅ N ₅ ⁺	M	135.054	135.05
C ₅ H ₅ N ₅ ⁺	[M+H]	136.062	136.06
C ₅ H ₇ N ₅ ⁺	[M+H] + H	137.070	137.06
C ₅ H ₈ N ₅ ⁺	[M+H] + 2H	138.078	138.08
C ₆ H ₆ N ₅ ⁺	[M+H] + C	148.062	148.05
C ₆ H ₈ N ₅ ⁺	[M+H] + CH ₂	150.078	150.07
C ₅ H ₆ N ₆ ⁺	[M+H] + N	150.065	150.07
C ₅ H ₆ N ₇ ⁺	[M+H] + NH	151.073	151.07
C ₅ H ₆ N ₆ O ⁺	[M+H] + O	152.057	152.06
C ₅ H ₉ N ₆ ⁺	[M+H] + NH ₃	153.089	153.07
C ₅ H ₇ N ₅ O ⁺	[M+H] + OH	153.065	153.07
			158.03

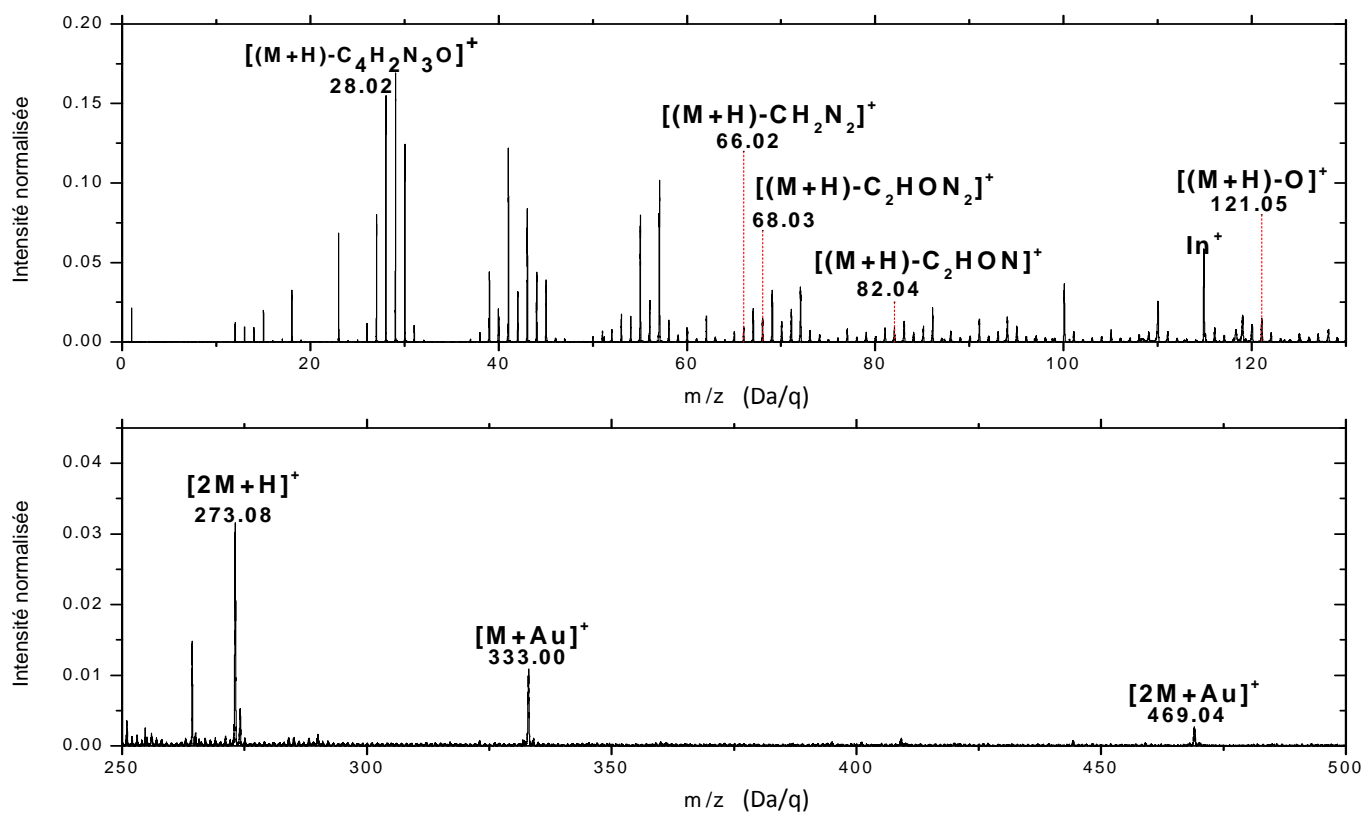
Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
		0.000	160.05
C ₆ H ₅ N ₆ ⁺	M + CN	161.058	161.04
C ₆ H ₆ N ₆ ⁺	[M+H] + CN	162.065	162.06
			163.06
	M + K	174.018	174.05
			175.06
	[2M+H]	271.117	271.11
	[2M+H] + C	283.117	283.10
	[M+Au]	332.022	332.01
	[2M+Au]	467.076	467.08



290

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

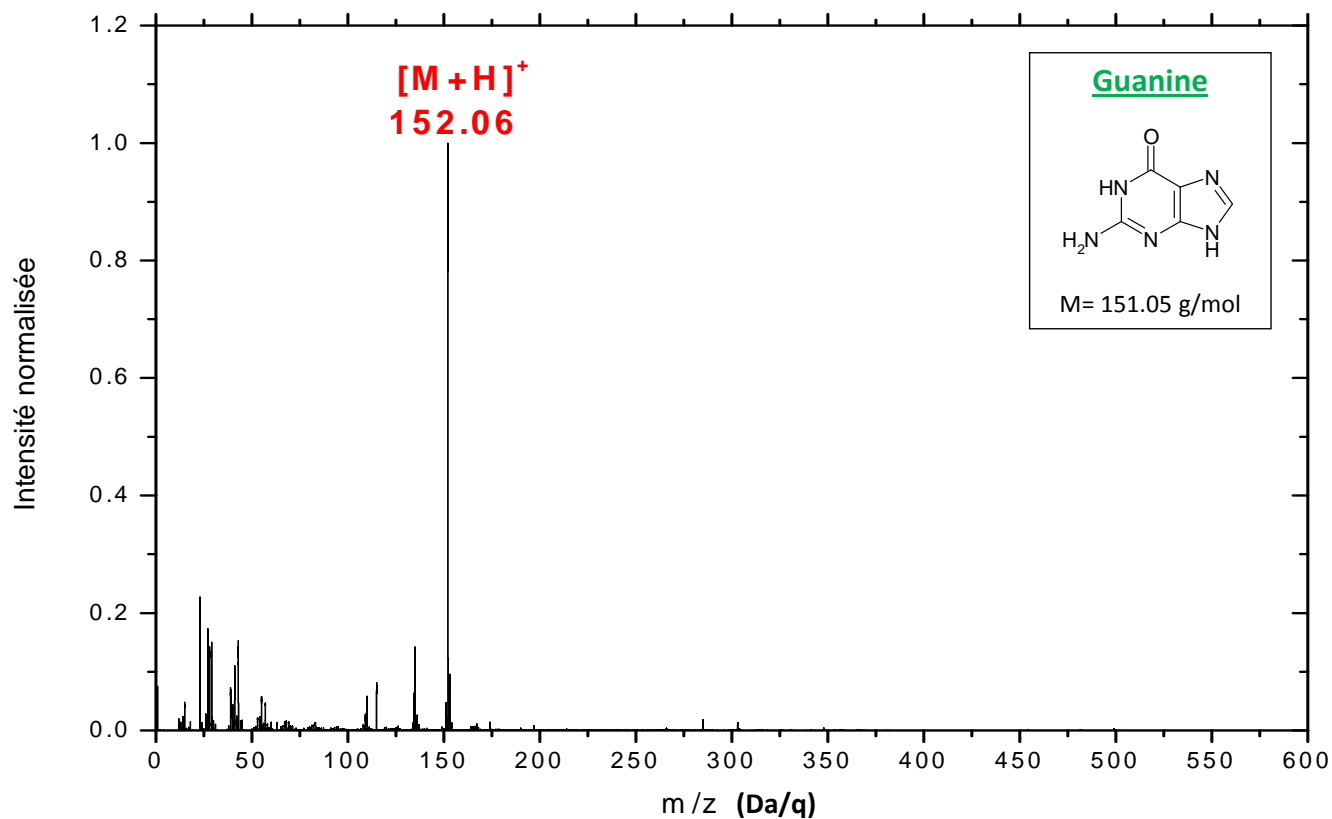


291

Signatures caractéristiques de l’hypoxanthine

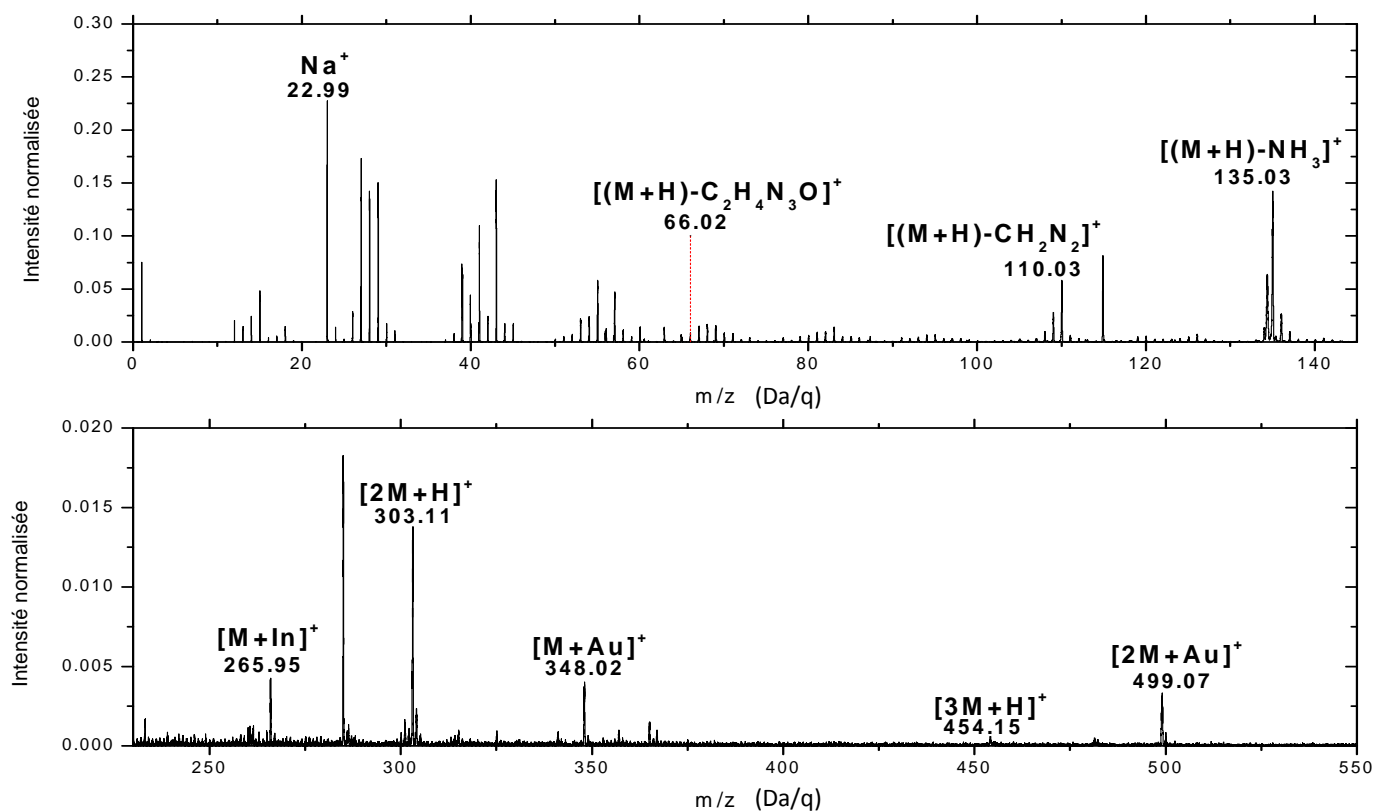
Ions		masse exacte	masse mesurée
C ⁺	[M+H] -C ₄ H ₅ N ₄ O	12	12.00
CH ⁺	[M+H] -C ₄ H ₄ N ₄ O	13.008	13.01
CH ₃ ⁺	[M+H] -C ₄ H ₂ N ₄ O	15.023	15.02
NH ₃ ⁺	[M+H] -C ₅ H ₂ N ₃ O	17.027	17.03
NH ₄ ⁺	[M+H] -C ₅ HN ₃ O	18.034	18.04
CH ₂ N ⁺	[M+H] -C ₄ H ₂ N ₃ O	28.019	28.02
CH ₃ N ⁺	[M+H] -C ₄ HN ₃ O	30.034	30.04
C ₂ H ₆ N ⁺	[M+2H] -C ₃ N ₃ O	44.050	44.05
C ₂ H ₅ O ⁺	[M+H] -C ₃ N ₄	45.034	45.04
N ₃ H ₃ ⁺	[M+H] -C ₅ H ₂ NO	45.033	45.04
C ₃ H ₂ N ⁺	[M+H] -C ₂ H ₃ N ₃ O	52.019	52.02
C ₃ H ₄ N ⁺	[M+H] -C ₂ HN ₃ O	54.034	54.03
C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] -C ₃ H ₃ NO	54.022	54.03
C ₄ H ₇ ⁺		55.055	55.05
C ₃ H ₅ N ⁺	[M+H] -C ₂ N ₃ O	55.042	55.05
C ₃ H ₈ N ⁺		58.066	58.07
C ₄ H ₁₀ ⁺		58.078	58.07
C ₂ H ₈ O ⁺ N		62.061	62.06
C ₄ H ₃ N ⁺	[M+H] -CH ₂ N ₃ O	65.027	65.03
C ₅ H ₅ ⁺	[M+H] -N ₄ O	65.039	65.03
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] -C ₂ HON ₂	68.037	68.03
C ₄ H ₄ O ⁺	[M+H] -CHN ₄	68.026	68.03
C ₄ H ₈ O ⁺		72.058	72.06
C ₂ H ₆ N ₃ ⁺		72.056	72.06
C ₄ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] -CHON ₂	80.037	80.04
C ₃ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] -C ₂ HON	82.041	82.04
C ₄ H ₄ ON ⁺	[M+H] -CHON ₃	82.029	82.04
C ₅ H ₆ O ⁺		82.042	82.04
C ₃ H ₆ N ₂ ⁺ O		86.048	86.10

Ions		masse exacte	masse mesurée
C ₇ H ₇ ⁺		91.055	91.06
C ₇ H ₇ ⁺		91.055	91.06
C ₄ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] -CHON	94.041	94.04
C ₃ H ₂ N ₄ O ⁺	[M+H] -C ₂ H ₃	110.023	110.03
C ₄ H ₄ N ₃ O ⁺	[M+H] -HCN	110.035	110.03
C ₅ H ₃ N ₄ ⁺	[M+H] -H ₂ O	119.036	119.02
C ₅ HN ₃ O ⁺	[M+H] -NH ₄	119.012	119.02
C ₅ H ₅ N ₄ ⁺	[M+H] -O	121.051	121.06
C ₅ H ₃ N ₃ O ⁺	[M+H] -NH ₂	121.028	121.06
C ₅ H ₄ N ₄ O ⁺	M	136.038	136.05
C ₅ H ₅ N ₄ O ⁺	[M+H]	137.046	137.05
C ₅ H ₆ N ₄ O ⁺	[M+H] + H	138.054	138.06
			146.16
	M + O	152.033	152.07
	M + NH ₂	152.057	152.07
		0.000	264.32
	[2M+H]	273.085	273.10
	M + Au	333.006	333.00
	2M + Au	469.044	469.04



294

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



295

Signatures caractéristiques de la Guanine

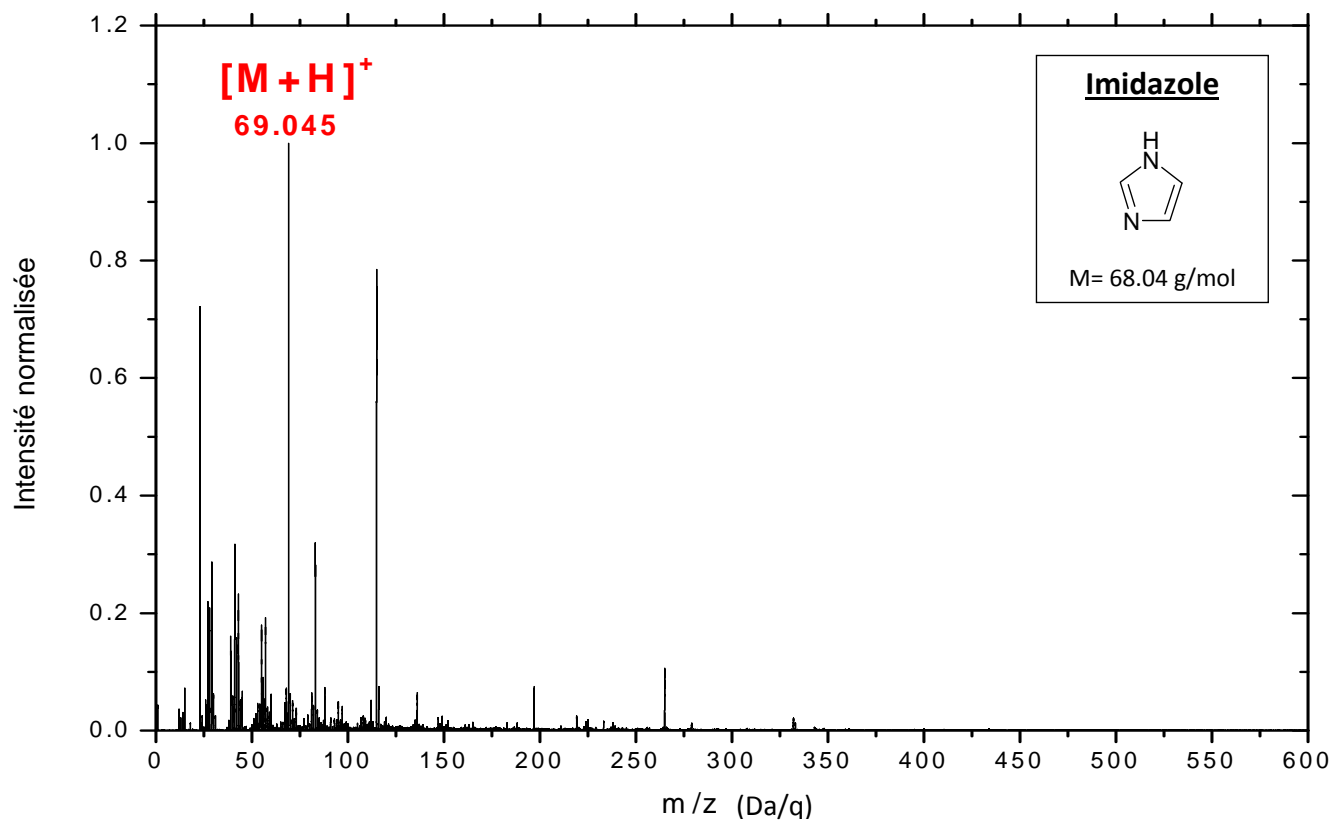
ions		masse exacte	masse mesurée
NH ₂ ⁺		16.019	16.02
NH ₃ ⁺		17.027	17.03
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
CH ₂ N ⁺		28.019	28.02
C ₂ H ₅ ⁺		29.039	29.04
C ₃ H ₅ ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₅ O	41.039	41.04
C ₂ H ₃ N ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₄ O	41.027	41.04
CH ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₄ N ₃ O	42.022	42.03
C ₂ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ N ₄ O	42.034	42.03
C ₂ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₃ HN ₄ O	43.042	43.03
CH ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₃ N ₃ O	43.030	43.03
CH ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₄ H ₂ N ₃ O	44.037	44.03
C ₃ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₄ O	55.042	55.04
C ₂ H ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₃ O	55.030	55.04
C ₄ H ₉ ⁺		57.070	57.07
C ₃ H ₈ O ⁺		60.058	60.06
CH ₆ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₄ N ₂ O	60.056	60.06
C ₂ H ₈ N ₂ ⁺		60.069	60.06
C ₂ H ₆ ON ⁺	[M+H] - C ₃ N ₄	60.045	60.06
C ₃ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₄ N ₃ O	66.022	66.02
C ₃ H ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ N ₃ O	67.030	67.03
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₃ O	68.037	68.03
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₄ N ₂ O	68.025	68.03
C ₄ H ₄ O ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₅	68.026	68.03
C ₃ H ₂ ON ⁺	[M+H] - C ₂ H ₄ N ₄	68.014	68.03
C ₄ H ₅ O ⁺	[M+H] - CHN ₅	69.034	69.04
C ₂ H ₃ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₂ O	69.033	69.04
C ₂ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ N ₂ O	70.041	70.04
C ₄ H ₆ O ⁺	[M+H] - CN ₅	70.042	70.04
C ₃ H ₄ ON ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₄	70.029	70.04

ions		masse exacte	masse mesurée
C ₃ H ₆ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ N ₃ O	70.053	70.04
C ₃ H ₅ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₂ O	83.048	83.05
C ₅ H ₇ O ⁺		83.050	83.05
C ₂ H ₃ N ₃ O ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₂	85.028	85.06
C ₃ H ₇ N ₃ ⁺		85.064	85.06
C ₅ H ₉ O ⁺		85.065	85.06
C ₄ H ₇ ON ⁺		85.053	85.06
C ₄ H ₂ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₄ N ₂ O	92.025	92.03
C ₄ H ₃ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₂ O	93.033	93.03
C ₄ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂ O	94.041	94.04
C ₄ H ₄ N ₂ O ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₃	95.025	95.03
C ₃ H ₃ N ₄ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ NO	95.036	95.03
C ₄ H ₄ N ₄ ⁺	[M+H] - CH ₂ NO	108.044	108.04
C ₄ H ₃ N ₃ O ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₂	109.028	109.04
C ₄ H ₅ N ₄ ⁺	[M+H] - CHNO	109.051	109.04
C ₃ H ₃ N ₅ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ O	109.039	109.04
C ₄ H ₄ N ₃ O ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂	110.035	110.03
C ₄ H ₅ N ₃ O ⁺	[M+H] - CHN ₂	111.043	111.04
C ₄ H ₆ N ₄ O ⁺	[M+H] - CN	126.054	126.07
C ₅ H ₃ N ₄ O ⁺	[M+H] - NH ₃	135.031	135.02
C ₅ H ₄ N ₄ O ⁺	[M+H] - NH ₂	136.038	136.05
C ₅ H ₅ N ₅ O ⁺	M	151.049	151.05
C ₅ H ₆ N ₅ O ⁺	[M+H]	152.057	152.06
C ₅ H ₇ N ₅ O ⁺	[M+ 2H]	153.065	153.06
C ₅ H ₈ N ₅ O ⁺	[M+ 3H]	154.073	154.07
C ₆ H ₆ N ₅ O ⁺	[M+H] + C	164.057	164.05
C ₆ H ₇ N ₅ O ⁺	[M+H] + CH	165.065	165.06
C ₆ H ₈ N ₅ O ⁺	[M+H] + CH ₂	166.073	166.07
C ₆ H ₆ N ₆ O ⁺	[M+H] + N	166.060	166.07
C ₆ H ₆ N ₅ O ₂ ⁺	[M+H] + O	167.044	167.07

296

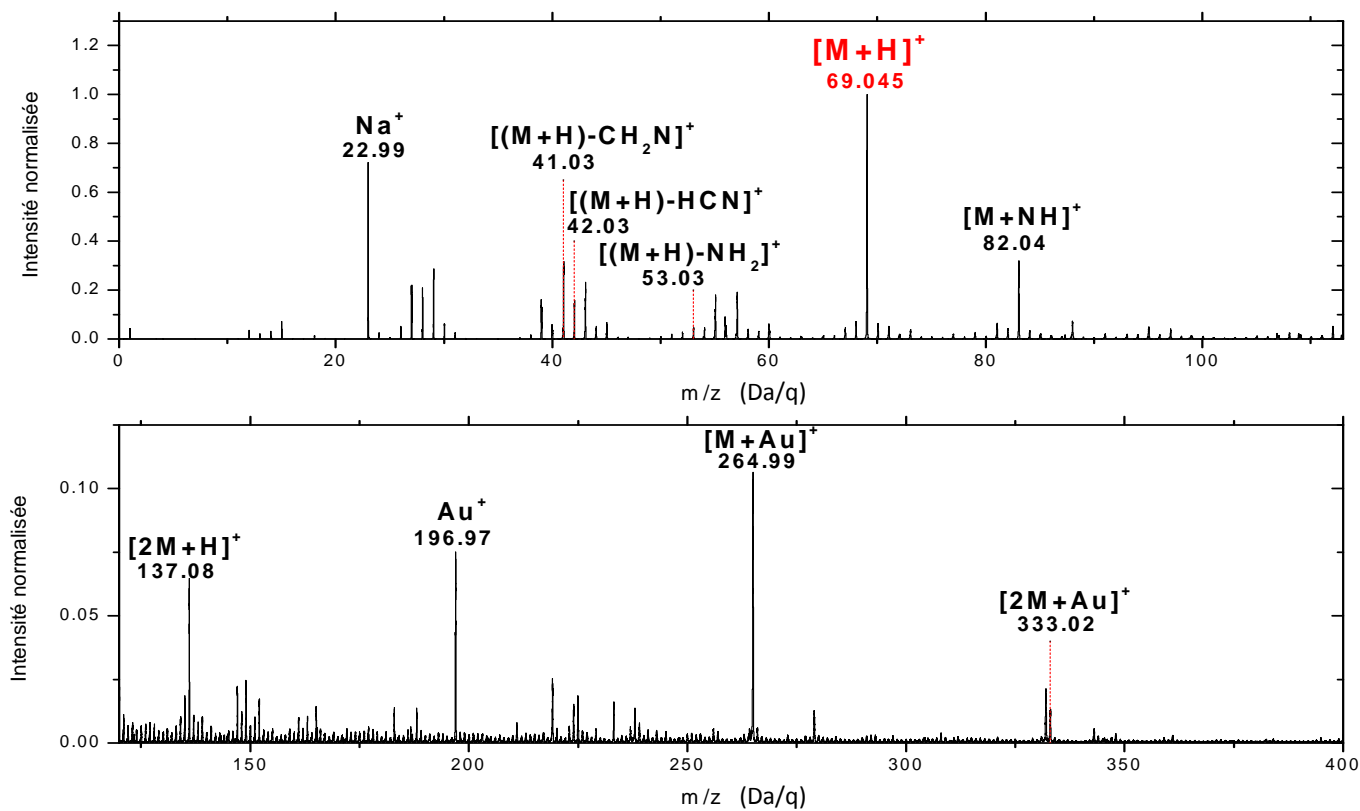
ions		masse exacte	masse mesurée
C ₆ H ₇ N ₇ O ⁺	[M+H] + NH	167.068	167.07
	M + Na	174.039	174.04
	M + K	190.013	190.02
		0.000	213.98
		0.000	225.01
348		0.000	226.18
		0.000	233.14
	M + In	265.953	265.95
	[2M+H] - NH ₂	285.072	284.97
	[2M+H] - O	285.096	284.97
	[2M+H]	303.107	303.11
	[2M+H] + C	315.107	
	2M + Na	325.089	
	2M + K	341.062	
	2M + 2*Na	348.078	348.00
	M + Au	348.017	348.00
	[3M+H]	454.156	454.17
	3M + 2*Na	499.128	499.05
	2M + Au	499.066	499.05

Annexe I : Spectres de masse d’ions positifs et négatifs des composés analysés



298

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



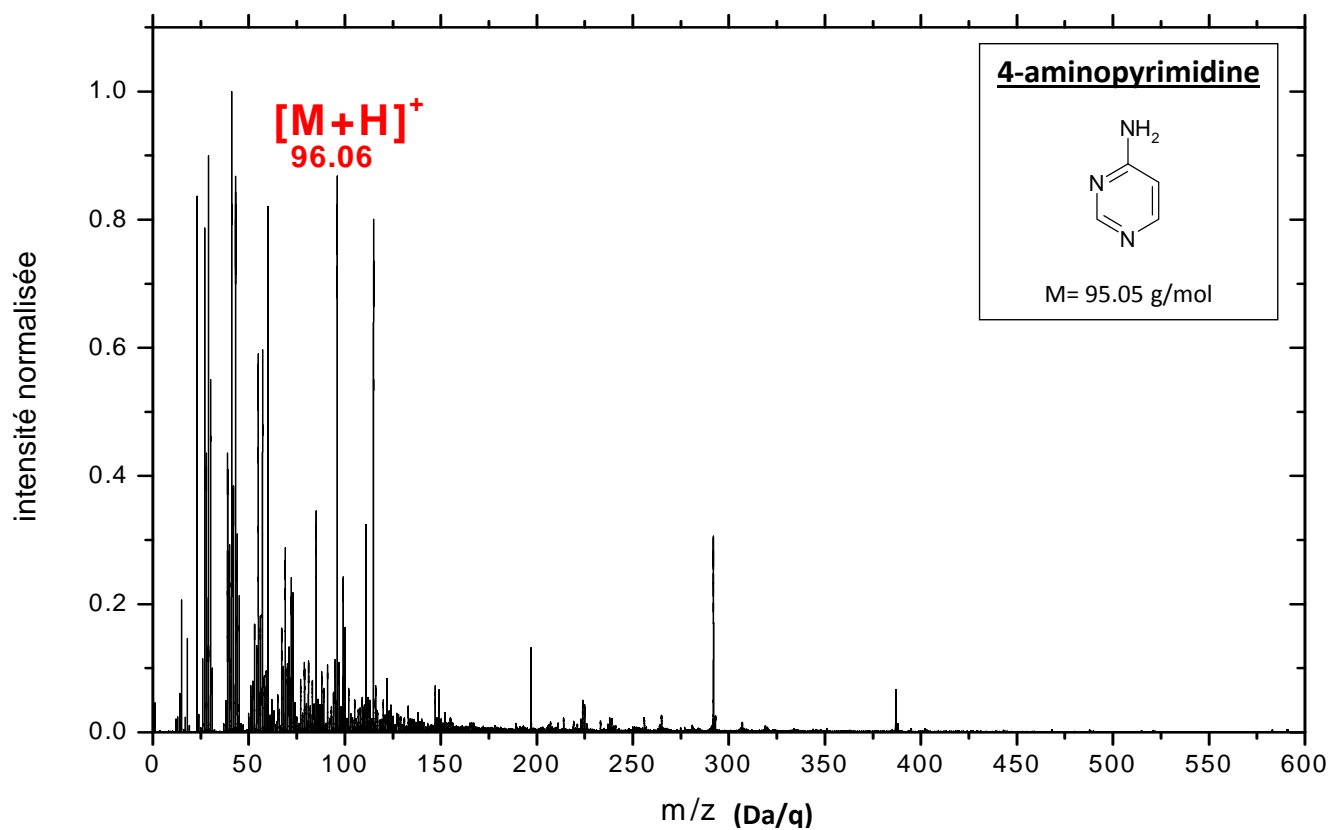
299

Signatures caractéristiques de l'imidazole

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
CH ₃ ⁺		15.023	15.02
NH ₃ ⁺		17.027	17.02
NH ₄ ⁺		18.034	18.03
C ₂ H ₂ ⁺	[(M+H)-CH ₃ N ₂] ⁺	26.016	26.01
HCN ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₄ N] ⁺	27.011	27.02
C ₂ H ₃ ⁺		27.023	27.02
CH ₂ N ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₃ N] ⁺	28.019	28.02
CH ₃ N ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₂ N] ⁺	29.027	29.04
C ₂ H ₅		29.039	29.04
CH ₄ N ⁺	[(M+H)-C ₂ H ₄ N] ⁺	30.034	30.03
C ₂ HN ⁺	[(M+H)-CH ₄ N] ⁺	39.011	39.02
C ₂ H ₂ N ⁺	[(M+H)-CH ₃ N] ⁺	40.019	40.02
C ₂ H ₃ N ⁺	[(M+H)-CH ₂ N] ⁺	41.027	41.03
C ₂ H ₄ N ⁺	[(M+H)-HCN] ⁺	42.034	42.03
	[(M+H)-CN] ⁺	43.042	43.05
			45.03
C ₃ H ₃ N ⁺	[(M+H)-NH ₂] ⁺	53.027	53.03
C ₃ H ₄ N ⁺	[(M+H)-NH] ⁺	54.034	54.03
		0.000	57.06
			60.06
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[(M+H)-H] ⁺	68.037	68.04
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	[(M+H)] ⁺	69.045	69.05
			71.07
C ₄ H ₅ N ₂ ⁺	[(M+CH)] ⁺	81.045	81.04
C ₃ H ₅ N ₃ ⁺	[(M+NH)] ⁺	83.048	83.05
C ₄ H ₅ N ₃ ⁺	[(M+HCN)] ⁺	95.048	95.04
	[(2M)-H] ⁺	135.067	135.03
	[(2M)] ⁺	136.075	136.04
	[(2M+H)] ⁺	137.083	137.03
PDMS		0.000	147.05

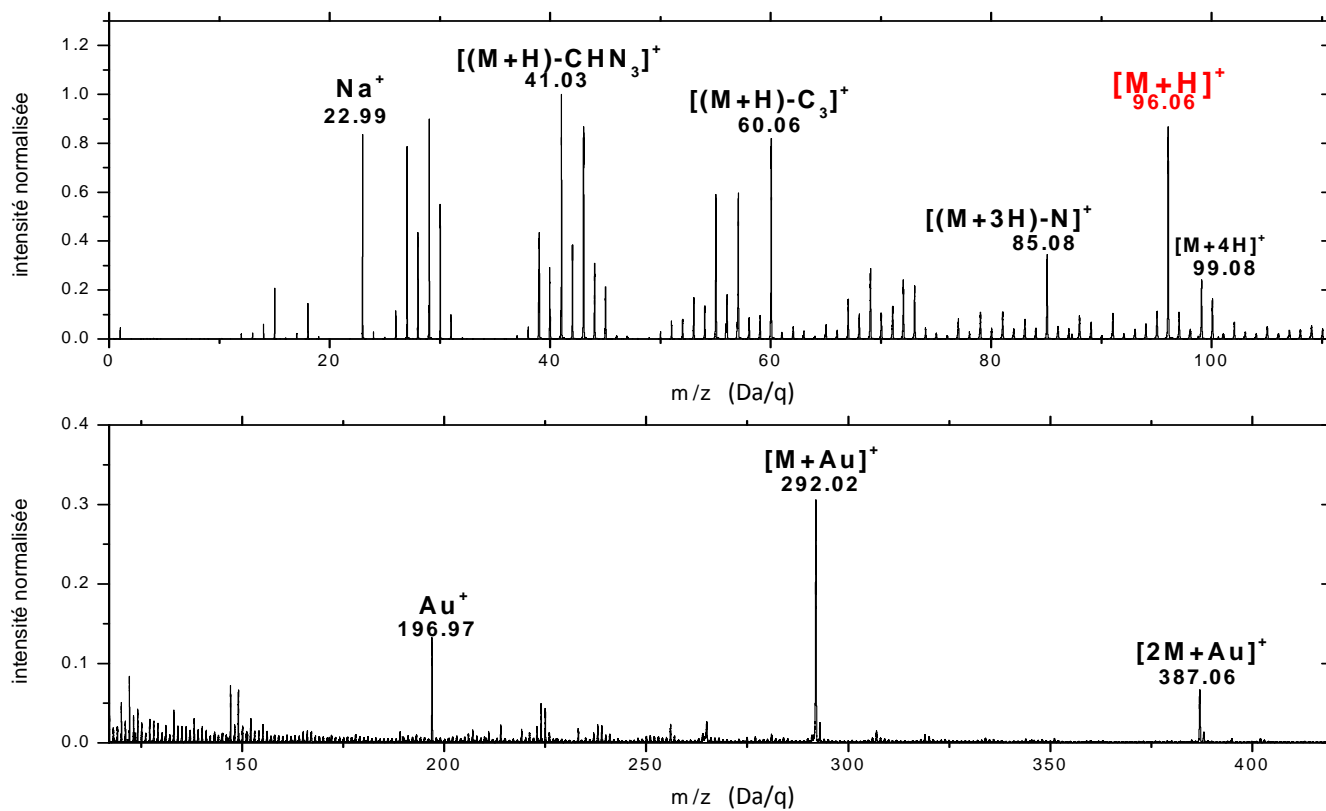
300

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
	[(2M+H+CH ₂ N)] ⁺	165.101	165.05
	[M+Au] ⁺	265.000	264.99
	[2M+Au] ⁺	333.040	333.02



302

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

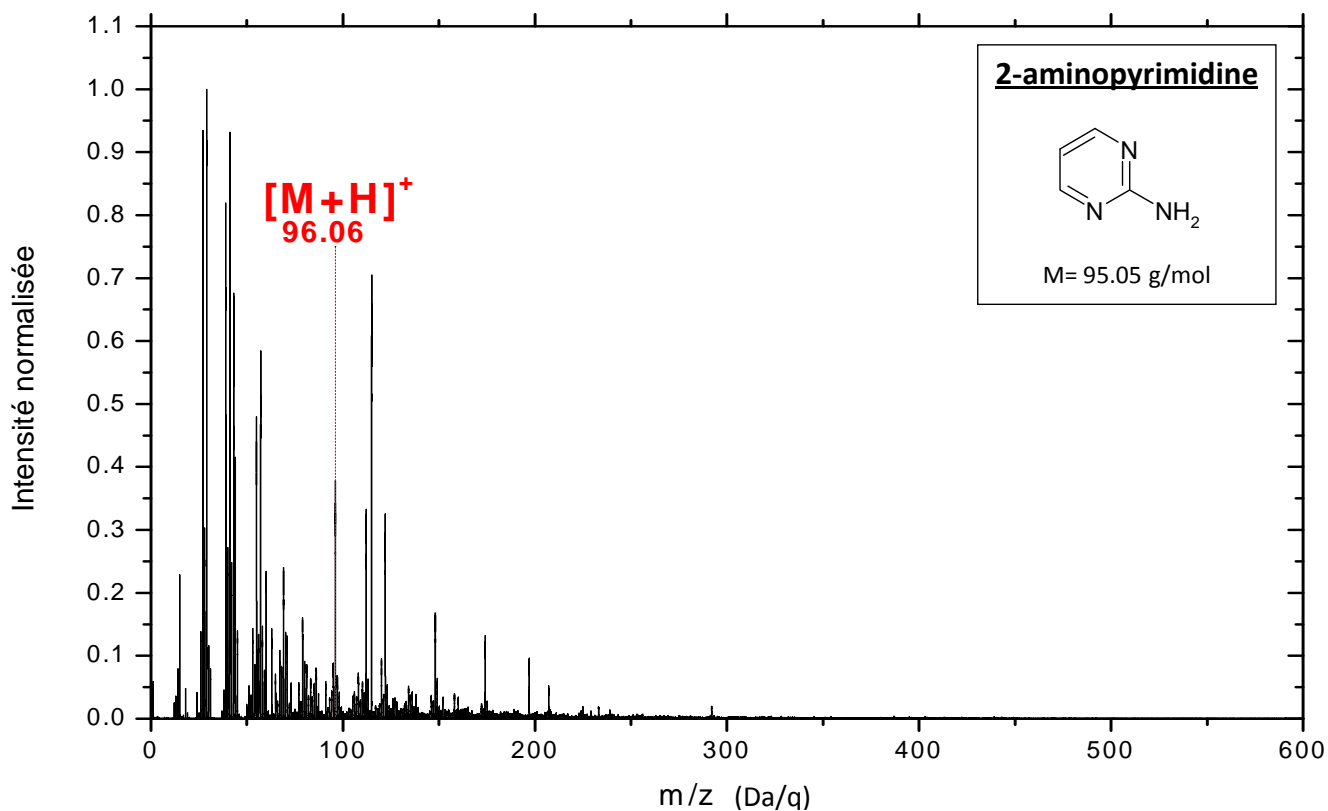


303

Signatures caractéristiques de la 4-aminopyrimidine

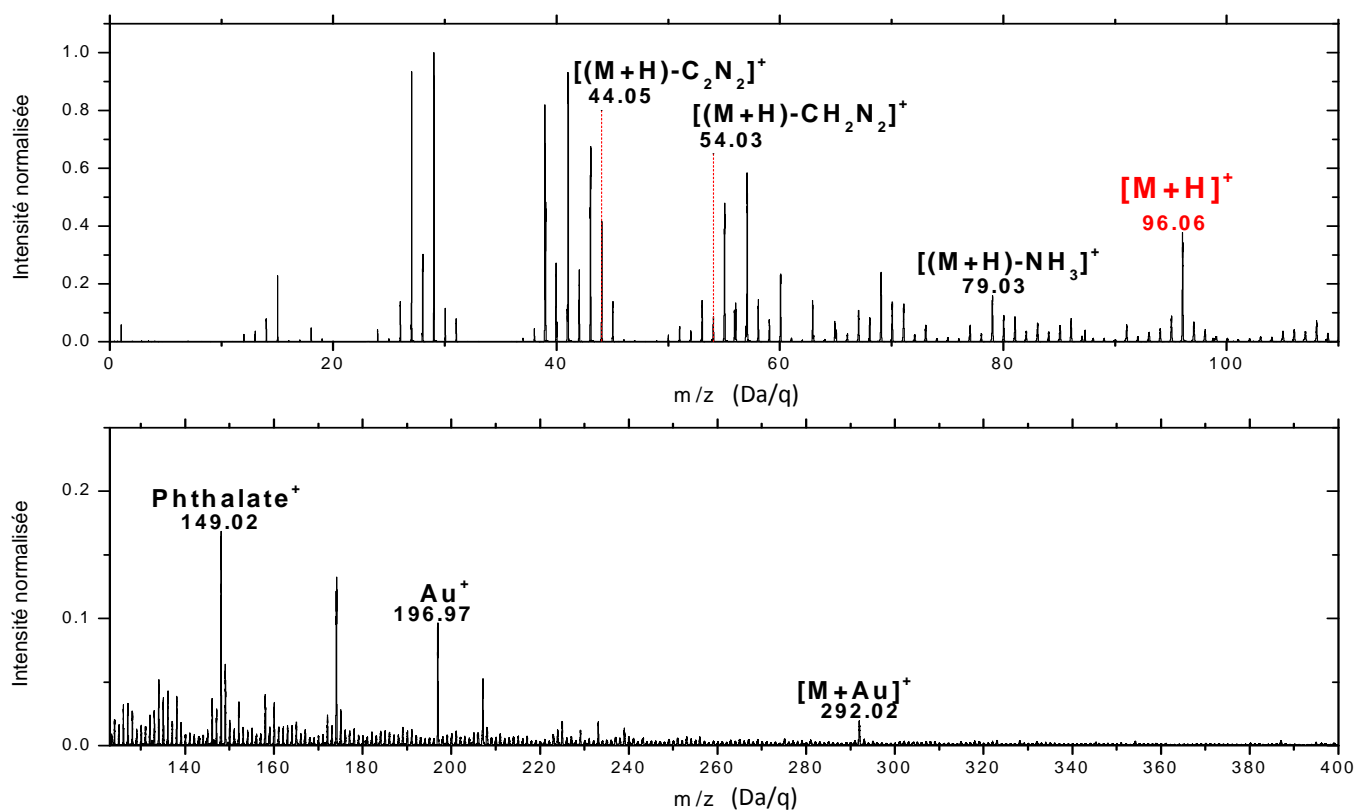
ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ⁺	12.000	12.00
CH ₂ ⁺	14.016	14.02
CH ₃ ⁺	15.023	15.02
NH ₃ ⁺	17.027	17.03
NH ₄ ⁺	18.034	18.03
CH ₂ N ⁺	28.019	28.02
CH ₄ N ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ N ₂	30.034
C ₃ H ₅ ⁺	[M+H] - CHN ₃	41.039
C ₂ H ₃ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ N ₂	41.027
C ₂ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₂	42.034
CH ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₂ N	44.037
CH ₅ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ HN	45.045
C ₃ H ₄ N ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂	54.034
C ₃ H ₅ N ⁺	[M+H] - CHN ₂	55.042
C ₃ H ₆ N ⁺	[M+H] - C ₂ N ₂	56.050
CH ₆ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃	60.056
Si(CH ₃) ₃ ⁺	pollution	73.047
C ₄ H ₉ N ₂ ⁺	[(M+H) + 3H] - N	85.077
C ₄ H ₆ N ₃ ⁺	[M+H]	96.056
C ₄ H ₉ N ₃ ⁺	[M+H] + 3H	99.080
C ₄ H ₇ N ₄ ⁺	M+ NH ₂	111.067
C ₄ H ₈ N ₄ ⁺	M + HCN	122.059
		133.08
C ₇ H ₁₂ N ₃ ⁺	M + C ₃ H ₇	138.103
Si ₂ O(CH ₃) ₅ ⁺	PDMS	147.066
C ₈ H ₅ O ₃ ⁺	Phtalate	149.024

ions	Masse exacte	Masse mesurée
	0.000	223.97
	0.000	237.99
M+Au	292.016	292.00
		307.00
		319.01
2M + Au	387.064	387.05
		395.00
		402.00
		443.00
		468.00
		488.00
		515.00
		521.00
		583.00



306

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



307

Signatures caractéristiques de la 2-aminopyrimidine

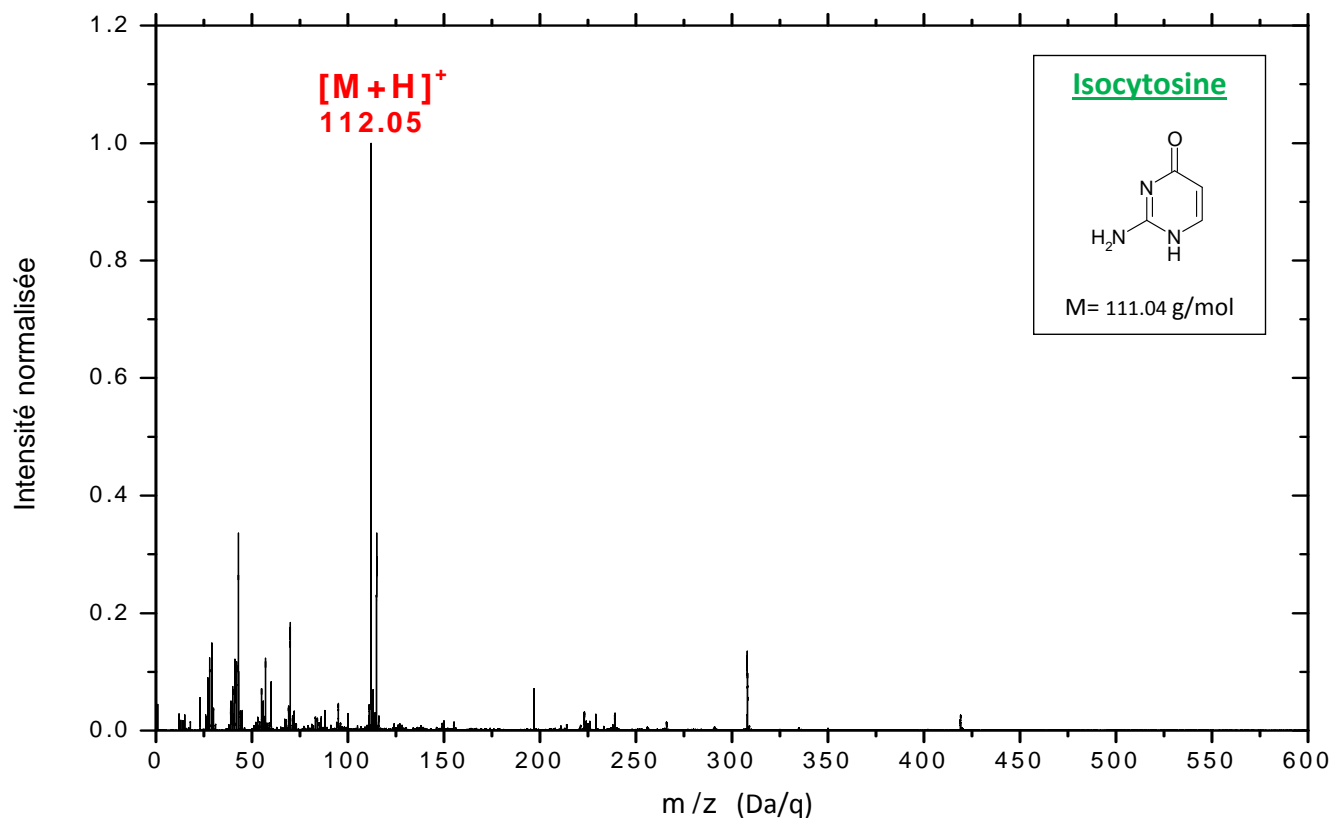
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
NH ₃ ⁺		17.027	17.03
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
CNH ₂ ⁺		28.019	28.02
CH ₄ N ⁺		30.034	30.04
C ₃ H ₅ ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₃	41.039	41.04
C ₂ H ₄ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ N ₂	42.034	42.04
C ₂ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₂	43.042	43.05
C ₂ H ₆ N ⁺	[M+H] - C ₂ N ₂	44.050	44.05
N ₃ H ₃ ⁺		45.033	45.04
C ₂ H ₅ O ⁺		45.034	45.04
C ₃ H ₂ N ⁺	[M+H] - CH ₄ N ₂	52.019	52.02
C ₃ H ₃ N ⁺	[M+H] - CH ₃ N ₂	53.027	53.03
C ₃ H ₄ N ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂	54.034	54.04
C ₃ H ₅ N ⁺		55.042	55.05
C ₄ H ₇ ⁺		55.055	55.05
		56.050	56.05
CH ₃ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃	57.033	57.07
C ₄ H ₉ ⁺		57.070	57.07
		58.066	58.07
CH ₆ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃	60.056	60.06
C ₂ H ₈ N ₂ ⁺		60.069	60.06
			67.05
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - CH ₂ N	68.037	68.05
C ₄ H ₆ N ⁺	[M+H] - N ₂	68.050	68.05
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	[M+H] - HCN	69.045	69.06
C ₄ H ₇ N ⁺		69.058	69.06
C ₅ H ₉ ⁺		69.070	69.06

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₃ H ₆ N ₂ ⁺	[M+H] - CN	70.053	70.06
C ₄ H ₈ N ⁺		70.066	70.06
C ₄ H ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - NH ₃	79.030	79.03
C ₄ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - NH ₂	80.037	80.04
C ₃ H ₈ N ₃ ⁺		86.072	86.07
C ₄ H ₄ N ₃ ⁺	[M-H]	94.041	94.05
C ₄ H ₅ N ₃ ⁺	M	95.048	95.06
C₄H₆N₃⁺	[M+H]	96.056	96.06
C ₄ H ₇ N ₃ ⁺	[M+H]+H	97.064	97.07
C ₄ H ₈ N ₃ ⁺	[M+H]+2H	98.072	98.07
		106.041	106.05
	[M+H] + C	108.056	108.05
	[M+H] + CH ₂	110.072	110.07
	[M+H] + NH ₂	112.075	112.09
	[M+H] + CH ₄	112.087	112.09
	[M+H] + Mg	120.041	120.04
	[M+H] + CN	122.059	122.07
C ₆ H ₈ N ₃ ⁺	[M+H] + C ₂ H ₂	122.072	122.07
	[M+H] + C ₂ H ₆	126.103	126.08
	[M+H] + CH ₄ N	126.091	126.08
C ₄ H ₈ N ₅ ⁺	[M+H] + N ₂ H ₂	126.078	126.08
	M + K	134.012	134.06
C ₅ H ₆ N ₅ ⁺	[M+H] + CN ₂	136.062	136.08
C ₆ H ₈ N ₄ ⁺	[M+H] + C ₂ H ₂ N	136.075	136.08
	[M+H] + C ₂ H ₄ N	138.091	138.09
C ₈ H ₈ N ₃ ⁺	[M+H] + C ₄ H ₂	146.072	146.07
C ₆ H ₆ N ₅ ⁺	[M+H] + C ₂ N ₂	148.062	148.09

308

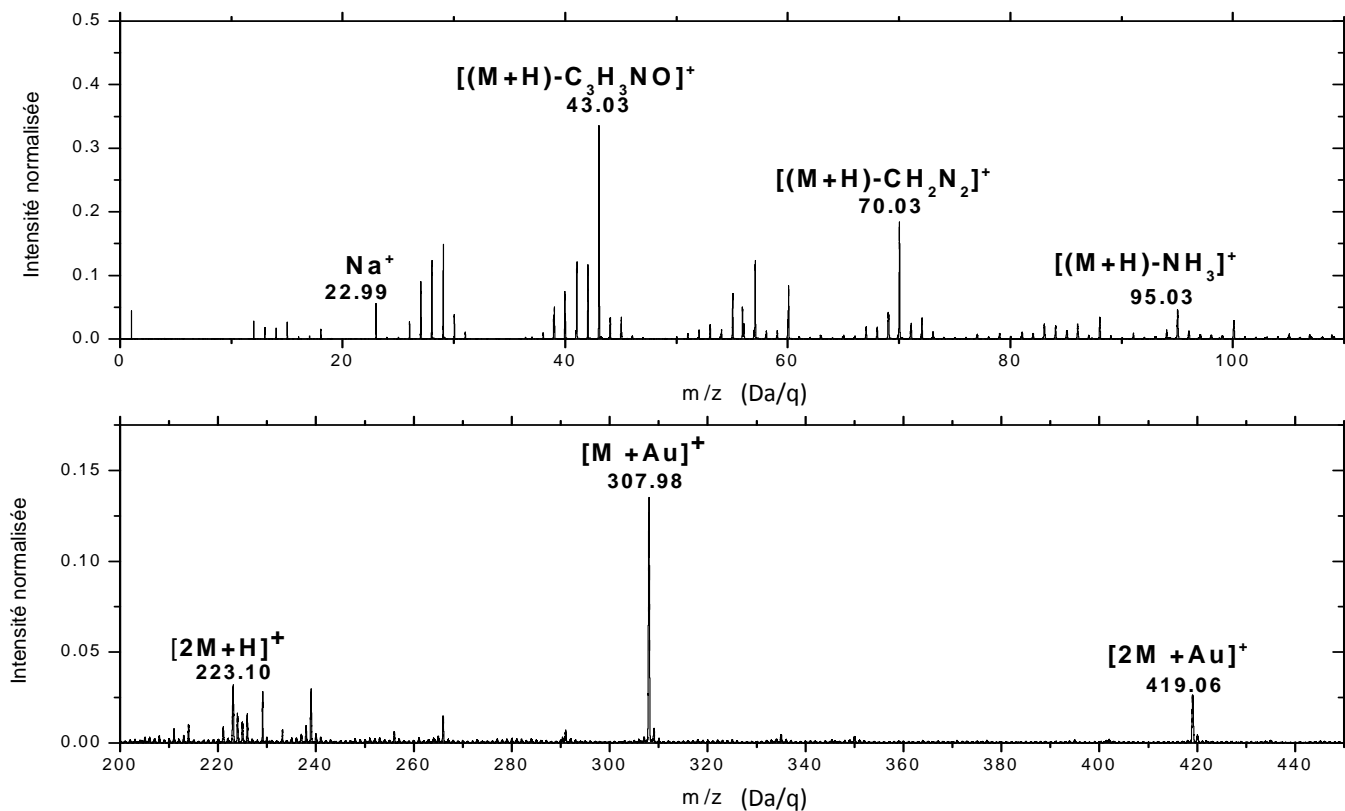
Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₈ H ₁₀ N ₃ ⁺	[M+H] + C ₄ H ₄	148.087	148.09
			152.08
			158.06
			160.08
			174.10
	[2M+H] + O	207.099	207.13
	[2M] + NaO	229.081	229.11
	[M+Au]	292.016	292.00



310

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

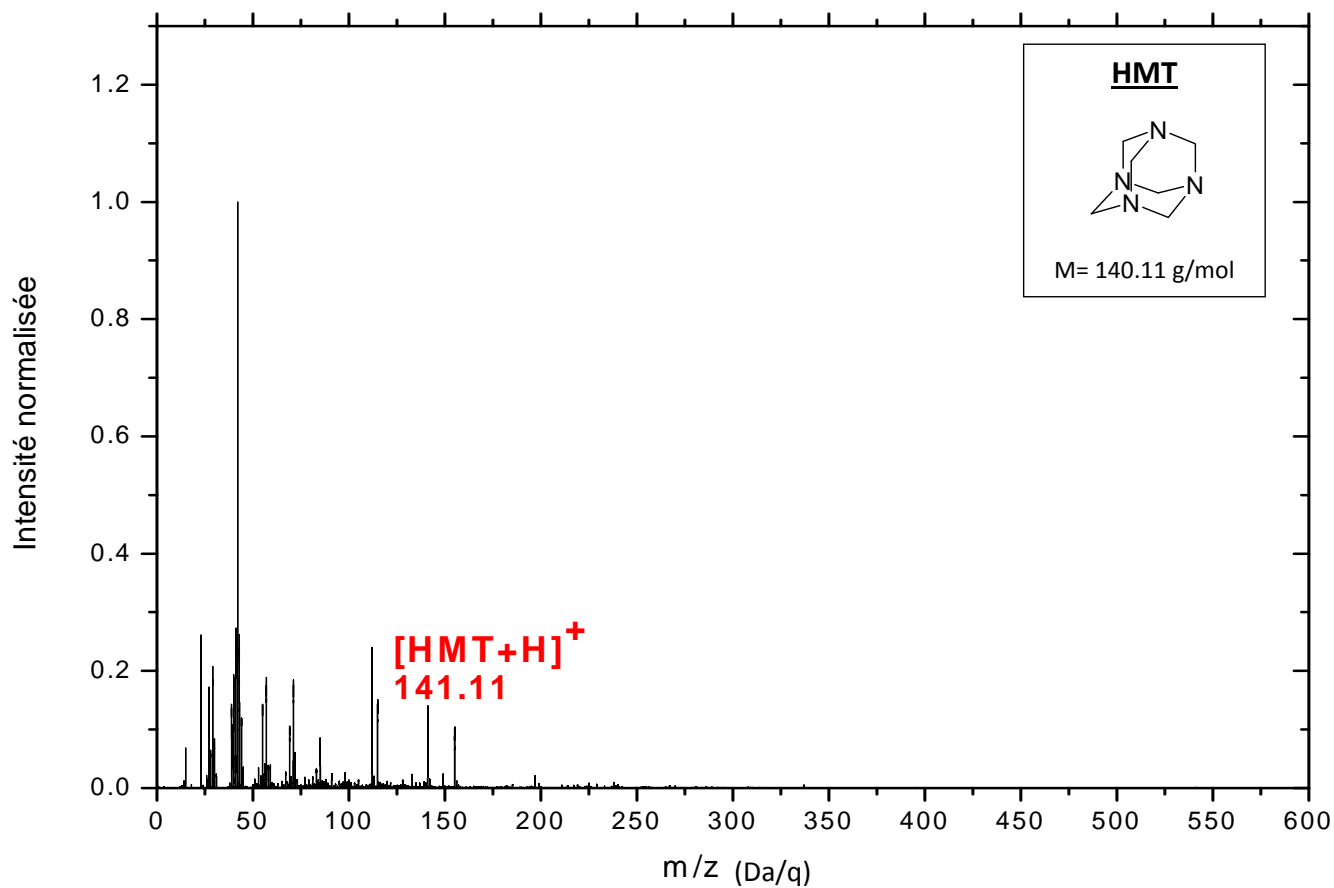


311

Signatures caractéristiques de l'isocytosine

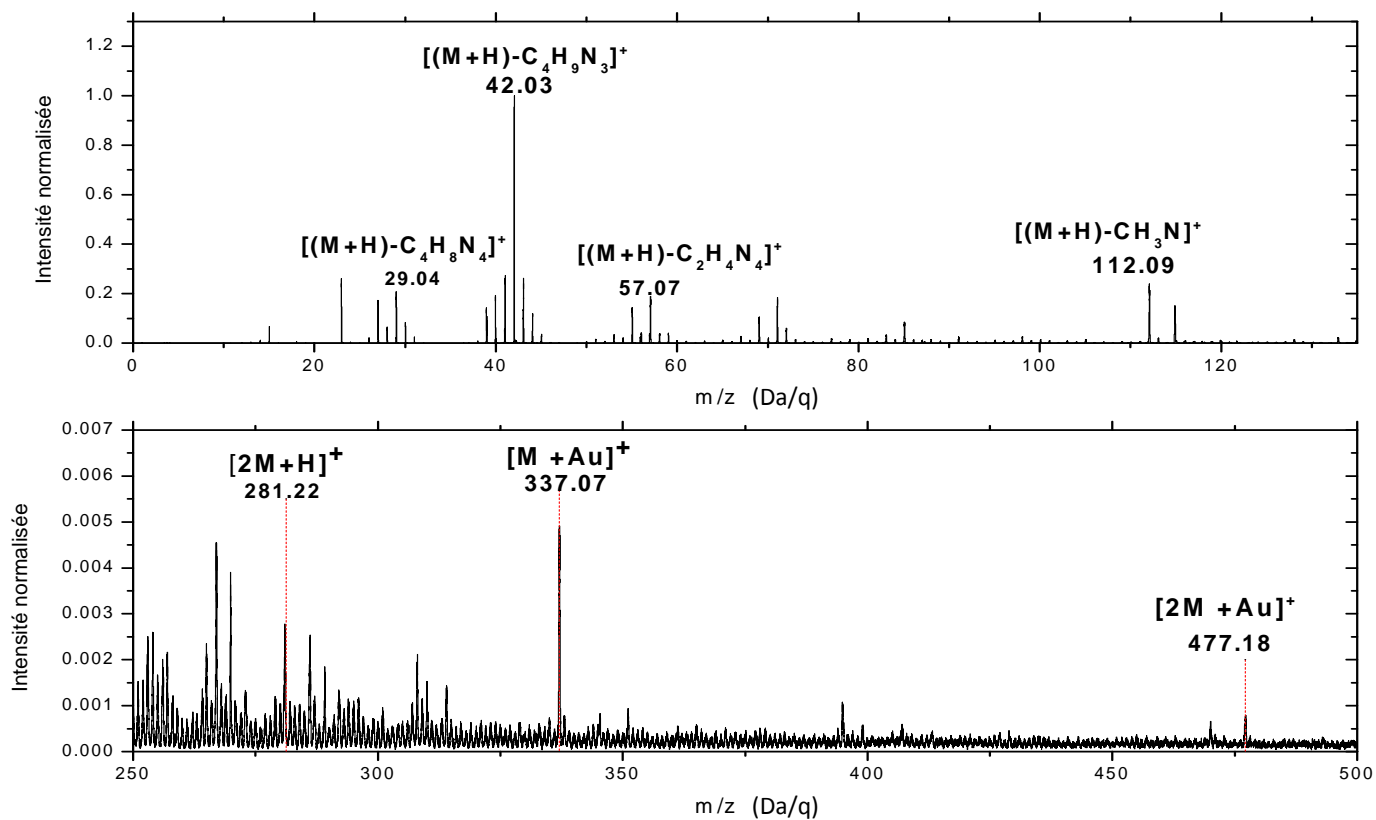
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ⁺		12.000	12.00
NH ₃ ⁺		17.027	17.03
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
CNH ₂ ⁺		28.019	28.02
C ₂ H ₅ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₅ N ₂ O	43.042	43.04
CH ₃ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₂ O	43.030	43.04
C ₂ H ₆ NO ⁺	[M+H] - C ₂ N ₂	60.045	60.06
		0.000	68.00
C ₂ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₂ O	70.041	70.03
C ₃ H ₄ ON ⁺	[M+H] - CH ₂ N ₂	70.029	70.03
C ₃ H ₆ ON ⁺	[M+H] - CN ₂	72.045	72.05
	[M+H] - CH ₃ N	83.025	83.06
		0.000	84.00
C ₃ H ₆ N ₂ O ⁺	[M+H] - CN	86.048	86.00
C ₄ H ₅ N ₃ ⁺	[M+H] - OH	95.048	95.03
C ₄ H ₆ N ₃ ⁺	[M+H] - O	96.056	96.00
C ₄ H ₅ N ₃ O ⁺	M	111.043	111.05
C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺	[M+H]	112.051	112.06
C ₄ H ₇ N ₃ O ⁺	[M+2H]	113.059	113.06
C ₅ H ₆ N ₃ O ⁺	[M+H] + C	124.051	124.00
C ₄ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺	[M+H] + O	128.046	128.00
C ₅ H ₆ N ₄ O ⁺	[M+H] + CN	138.054	138.05
C ₅ H ₁₂ N ₅ O ⁺	[M+H] + (NH ₃) ₂	146.104	146.00
C ₆ H ₆ N ₄ O ⁺	[M+H] + C ₂ N	150.054	150.02
	[2M+H]	223.094	223.00
			229.10
			238.99
			256.00

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
			266.00
	M + Au	308.010	308.00
			335.00
			350.00
	2M + Au	419.054	419.05
			420.00



314

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



315

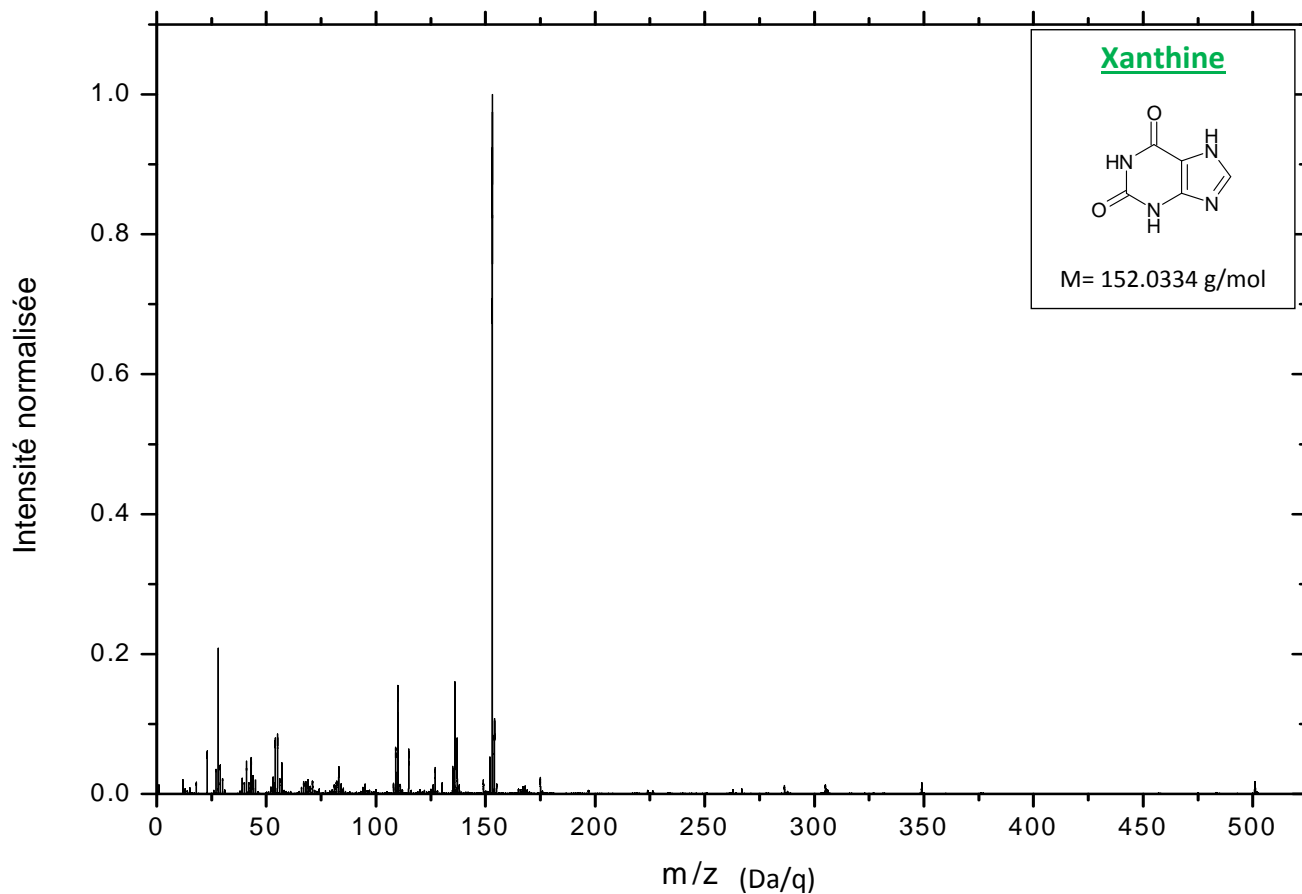
Signatures caractéristiques du HMT

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
CH ₂ ⁺	(M+H)-C ₅ H ₁₁ N ₄	14.016	14.02
CH ₃ ⁺	(M+H)-C ₅ H ₁₀ N ₄	15.023	15.02
C ₂ H ₂ ⁺	(M+H)-C ₄ H ₁₁ N ₄	26.016	26.02
C ₂ H ₃ ⁺	(M+H)-C ₄ H ₁₀ N ₄	27.023	27.02
CH ₂ N ⁺	(M+H)-C ₅ H ₁₁ N ₃	28.019	28.02
C ₂ H ₄ ⁺	(M+H)-C ₄ H ₉ N ₄	28.031	28.02
C ₂ H ₅ ⁺	(M+H)-C ₄ H ₈ N ₄	29.039	29.04
CH ₄ N ⁺	(M+H)-C ₅ H ₉ N ₃	30.034	30.04
C ₃ H ₃ ⁺	(M+H)-C ₃ H ₁₀ N ₄	39.023	39.02
C ₃ H ₅ ⁺	(M+H)-C ₃ H ₈ N ₄	41.039	41.04
C ₂ H ₄ N ⁺	(M+H)-C ₄ H ₉ N ₃	42.034	42.03
C ₃ H ₇ ⁺	(M+H)-C ₃ H ₆ N ₄	43.055	43.05
C ₂ H ₆ N ⁺	(M+H)-C ₄ H ₇ N ₃	44.050	44.05
N ₃ H ₃ ⁺	(M+H)-C ₆ H ₁₀ N	45.033	45.04
CH ₅ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₅ H ₇ N ₂	45.045	45.04
C ₃ H ₄ N ⁺	(M+H)-CH ₉ N ₃	54.034	54.04
C ₄ H ₇ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₆ N ₄	55.055	55.05
C ₄ H ₉ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₄ N ₄	57.070	57.07
C ₃ H ₈ N ⁺	(M+H)-C ₃ H ₅ N ₃	58.066	58.07
CH ₅ N ₃ ⁺	(M+H)-C ₅ H ₇ N ₃	59.048	59.05
C ₂ H ₇ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₄ H ₆ N ₂	59.061	59.05
C ₄ H ₇ N ⁺	(M+H)-C ₂ H ₆ N ₃	69.058	69.06
C ₄ H ₉ N ⁺	(M+H)-C ₂ H ₄ N ₃	71.073	71.07
C ₃ H ₇ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₃ H ₆ N ₂	71.061	71.07
C ₄ H ₇ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₆ N ₂	83.061	83.07
C ₄ H ₈ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₅ N ₂	84.069	84.07
C ₄ H ₉ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₄ N ₂	85.077	85.08
C ₄ H ₁₀ N ₂ ⁺	(M+H)-C ₂ H ₃ N ₂	86.084	86.09

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₇ H ₇ ⁺		91.055	91.05
C ₄ H ₈ N ₃ ⁺	(M+H)-CH ₅ N	98.072	98.07
C ₅ H ₁₀ N ₃ ⁺	(M+H)-CH ₃ N	112.087	112.09
C ₅ H ₁₁ N ₃ ⁺	(M+H)-CH ₂ N	113.095	113.09
		0.000	128.08
C ₆ H ₁₁ N ₄ ⁺	(M+H)-2H	139.098	139.09
C ₆ H ₁₂ N ₄ ⁺	(M+H)-H	140.106	140.11
C ₆ H ₁₃ N ₄ ⁺	[M+H]	141.114	141.11
C ₆ H ₁₄ N ₄ ⁺	(M+H) + H	142.122	142.11
C ₇ H ₁₅ N ₄ ⁺	(M+H) + CH ₂	155.130	155.13
C ₇ H ₁₆ N ₄ ⁺	(M+H) + CH ₃	156.137	156.13
C ₈ H ₁₅ N ₅ ⁺	(M+H) + C ₂ H ₂ N	182.141	182.14
C ₈ H ₁₅ N ₇ ⁺	(M+H) + N ₃ H ₂	185.139	185.14
		0.000	199.12
C ₁₁ H ₁₃ N ₆ ⁺	(M+H) + C ₅ N ₂	229.120	229.12
		0.000	237.99
		0.000	240.05
		0.000	267.07
	2M + H	0.000	269.96
		281.220	281.08
		0.000	286.17
		0.000	289.21
		0.000	308.12
		0.000	310.12
	M + Au	337.073	337.14
		0.000	407.11
		0.000	470.19
	2M +Au	477.180	477.29

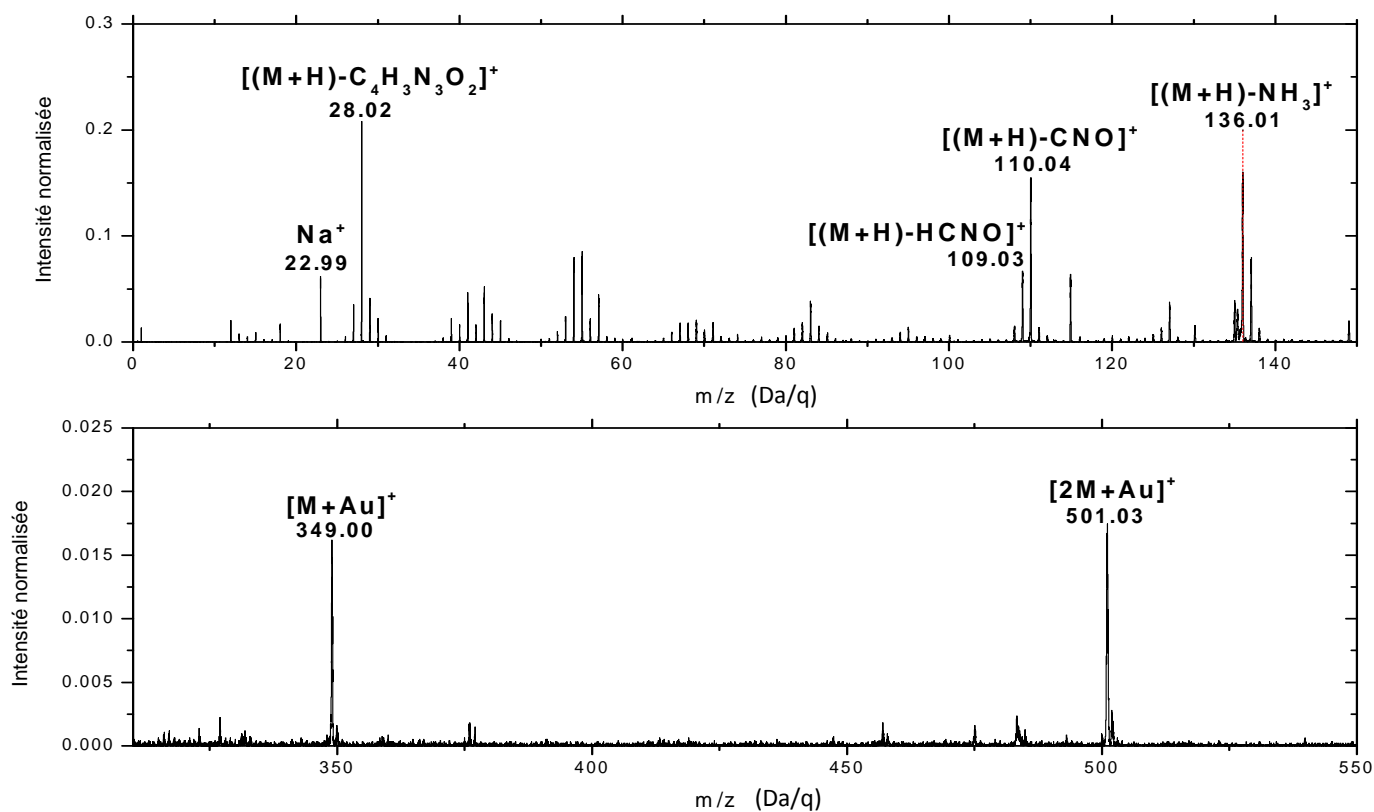
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
	4M + H	561.433	561.35

Annexe I : Spectres de masse d’ions positifs et négatifs des composés analysés



318

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

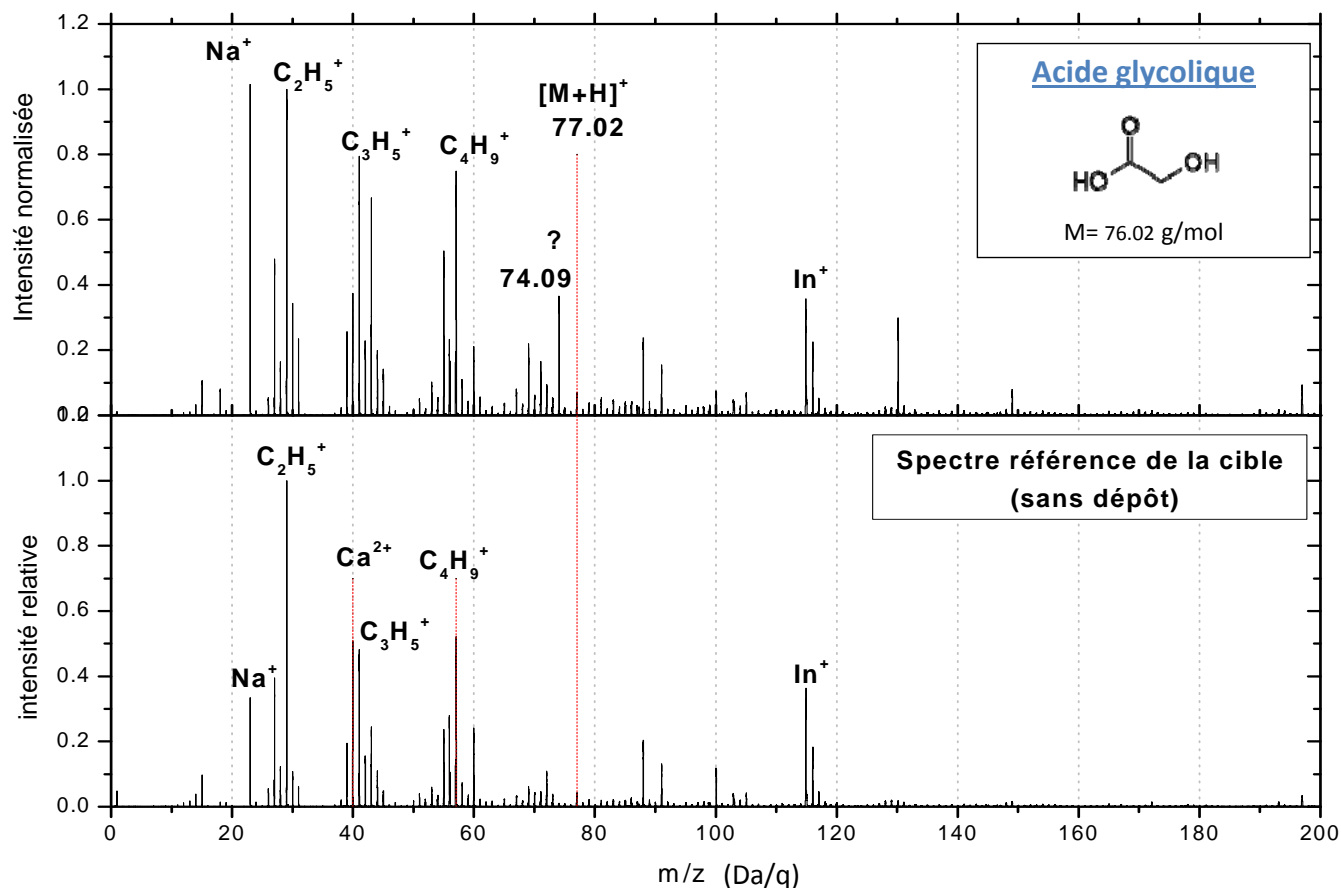


319

Signatures caractéristiques de la xanthine

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺	[M+H] - C ₅ H ₄ N ₄ O ₂	1.008	1.01
C ⁺	[M+H] - C ₄ H ₅ N ₄ O ₂	12.000	12.00
NH ₂ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₃ N ₃ O ₂	16.019	16.02
NH ₃ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₂ N ₃ O ₂	17.027	17.03
NH ₄ ⁺	[M+H] - C ₅ HN ₃ O ₂	18.034	18.04
CH ₂ N ⁺	[M+H] - C ₄ H ₃ N ₃ O ₂	28.019	28.02
CH ₄ N ⁺	[M+H] - C ₄ HN ₃ O ₂	30.034	30.03
C ₃ H ₇ ⁺		43.055	43.05
N ₃ H ₃ ⁺	[M+H] - C ₅ H ₂ NO ₂	45.033	45.04
C ₃ H ₂ N ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ N ₃ O ₂	52.019	52.02
C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ N ₂ O ₂	54.022	54.02
C ₃ H ₈ N ⁺		58.066	58.07
C ₃ H ₂ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ H ₃ N ₂ O ₂	66.022	66.02
C ₄ H ₄ O ⁺	[M+H] - CHN ₄ O	68.026	68.03
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₃ H ₃ NO ₂	68.025	68.03
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	[M+H] - C ₂ HN ₂ O ₂	68.037	68.03
C ₅ H ₁₁ ⁺		71.086	71.09
C ₃ H ₃ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₂ HNO ₂	82.041	82.03
C ₃ H ₅ N ₃ ⁺	[M+H] - C ₂ NO ₂	83.048	83.06
C ₄ H ₇ N ₂ ⁺		83.061	83.06
C ₃ H ₆ N ₃ ⁺	[M+2H] - C ₂ NO ₂	84.056	84.06
C ₄ H ₄ N ₃ ⁺	[M+H] - CHNO ₂	94.041	94.04
C ₅ H ₄ ON ⁺	[M+H] -HN ₃ O	94.029	94.04
C ₄ H ₆ N ₃ ⁺	[M+2H] - CNO ₂	96.056	96.06
C ₄ H ₂ N ₃ O ⁺		108.020	108.04
C ₅ H ₄ N ₂ O ⁺	[M+H] - N ₂ O	108.032	108.04

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₄ H ₃ N ₃ O ⁺	[M+H] - CHNO	109.028	109.03
C ₄ H ₄ N ₃ O ⁺	[M+H] - CNO	110.035	110.04
C ₅ H ₄ N ₃ O ⁺	[M+H] - NO	122.035	122.04
C ₁₀ H ₆ ⁺		126.047	126.06
C ₁₀ H ₇ ⁺		127.055	127.06
C ₄ H ₅ N ₃ O ₂ ⁺	[M+H] - CN	127.038	127.06
			135.00
C ₅ H ₂ N ₃ O ₂ ⁺	[M+H] - NH ₃	136.015	136.01
C ₁₁ H ₅ ⁺		137.039	137.05
	[M+H] - NH ₂	137.023	137.05
C ₁₁ H ₆ ⁺		138.047	138.05
C ₅ H ₄ N ₄ O ₂ ⁺	M	152.033	152.04
C ₅ H ₅ N ₄ O ₂ ⁺	[M+H]	153.041	153.05
C ₅ H ₆ N ₄ O ₂ ⁺	[M+H] + H	154.049	154.05
	M + Na	175.023	175.03
	M + K	190.997	191.01
			223.98
			266.95
			286.31
			305.06
			306.00
	M + Au	349.001	348.99
			376.01
			441.00
	2M + Au	501.034	501.04
		0	523.00



322

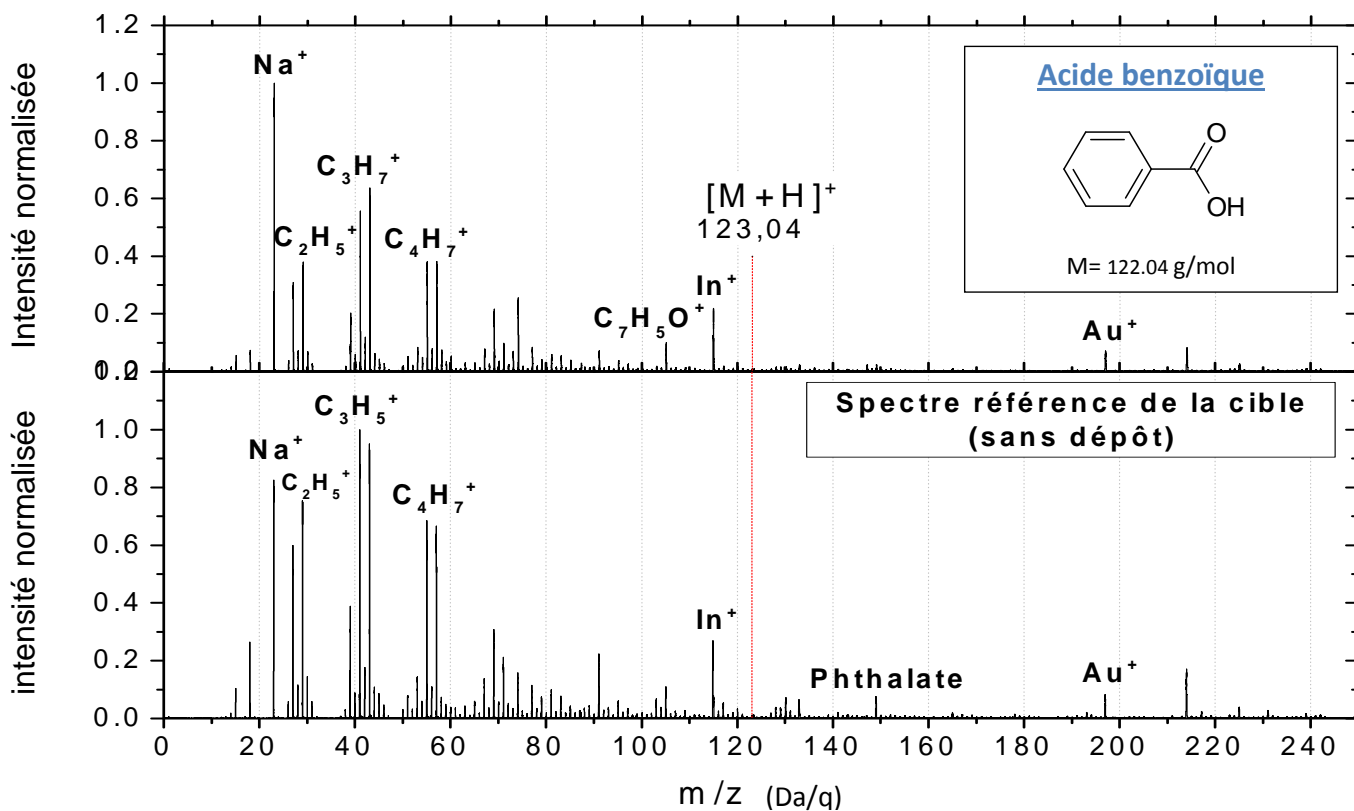
Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Signatures caractéristiques de l'acide glycolique

ions		Masse exacte	Masse mesurée
CH ₃ ⁺		15.02	15.02
NH ₃ ⁺		17.03	17.03
NH ₄ ⁺		18.03	18.04
C ₂ H ₃ ⁺	(M+H)-H ₂ O ₃	27.02	27.02
CH ₂ N ⁺		28.02	28.02
C ₂ H ₅ ⁺	(M+H)-O ₃	29.04	29.04
CH ₄ N ⁺		30.03	30.04
CH ₅ N ⁺		31.04	31.02
H ₃ CO ⁺	(M+H)-CH ₂ O ₂	31.02	31.02
C ₃ H ₅ ⁺		41.04	41.04
C ₃ H ₇ ⁺		43.05	43.05
C ₄ H ₇ ⁺		55.05	55.05
C ₄ H ₉ ⁺		57.07	57.07
C ₅ H ₇ ⁺		67.05	67.05
C ₅ H ₉ ⁺		69.07	69.06
C ₄ H ₇ N ⁺		69.06	69.06
CH ₉ O ₃ ⁺		69.06	69.06
C ₅ H ₁₁ ⁺		71.09	71.08
C ₂ H ₂ O ₃ ⁺	M-3H	74.00	74.09
C ₅ H ₁₄ ⁺		74.09	74.09
C ₄ H ₁₂ N ⁺		74.10	74.09
C ₅ H ₇ N ⁺		81.06	81.06
C ₆ H ₉ ⁺		81.07	81.06
C ₅ H ₉ N ⁺		83.07	83.07

ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₂ H ₁₁ O ₃ ⁺		83.07	83.07
C ₆ H ₁₁ ⁺		83.09	83.07
C ₆ H ₉ O ⁺		95.07	95.07
C ₃ H ₁₁ O ₃ ⁺		95.07	95.07
C ₇ H ₆ N ⁺		104.05	104.05
C ₄ H ₈ O ₃ ⁺		104.05	104.05
C ₇ H ₇ N ⁺		105.06	105.06
C ₄ H ₉ O ₃ ⁺		105.06	105.06
C ₅ H ₂₂ O ₃ ⁺		130.16	130.16
C ₈ H ₂₀ N ⁺		130.16	130.16
phthalates		149.02	149.02
		0.00	213.99
		0.00	265.00

323

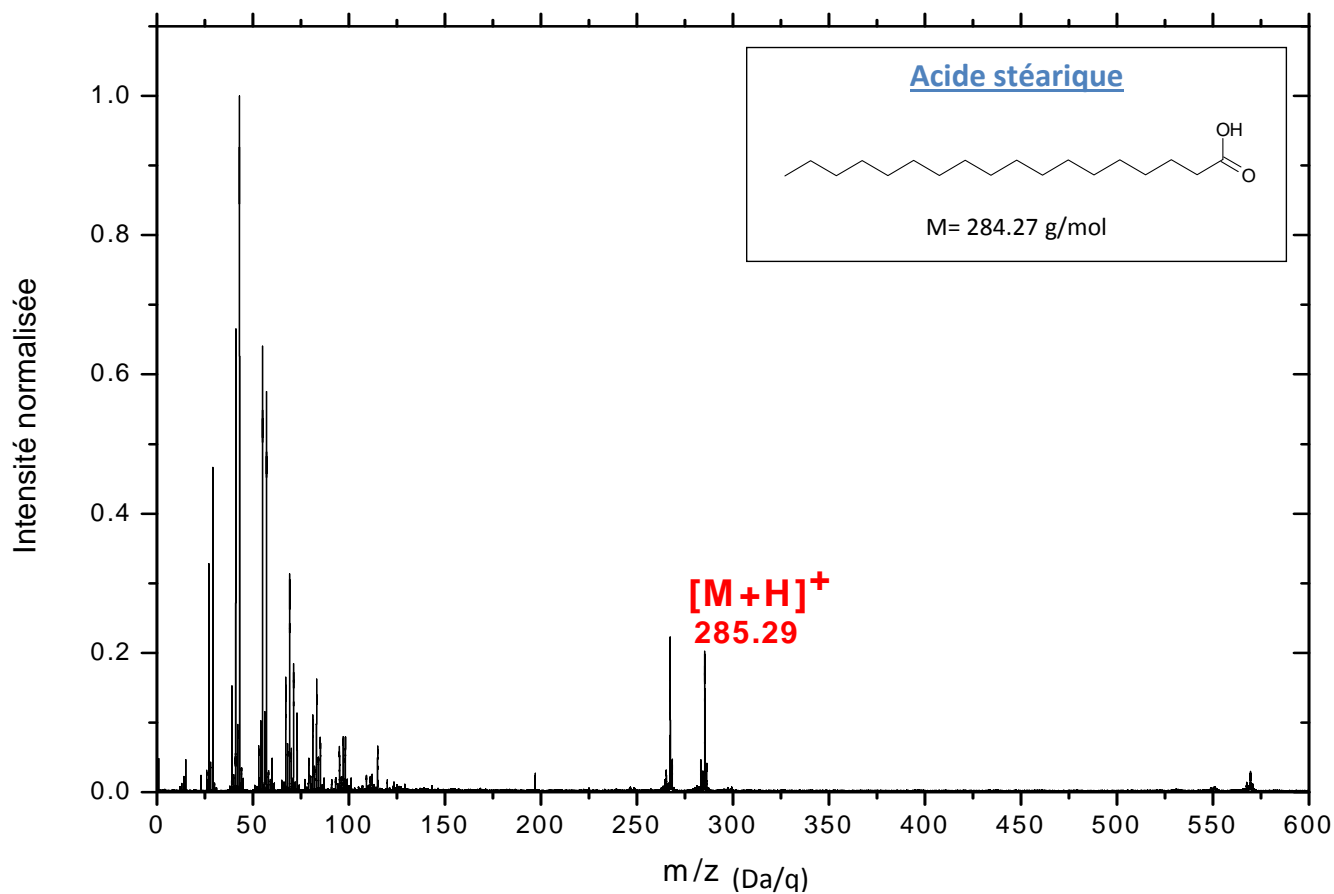


324

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

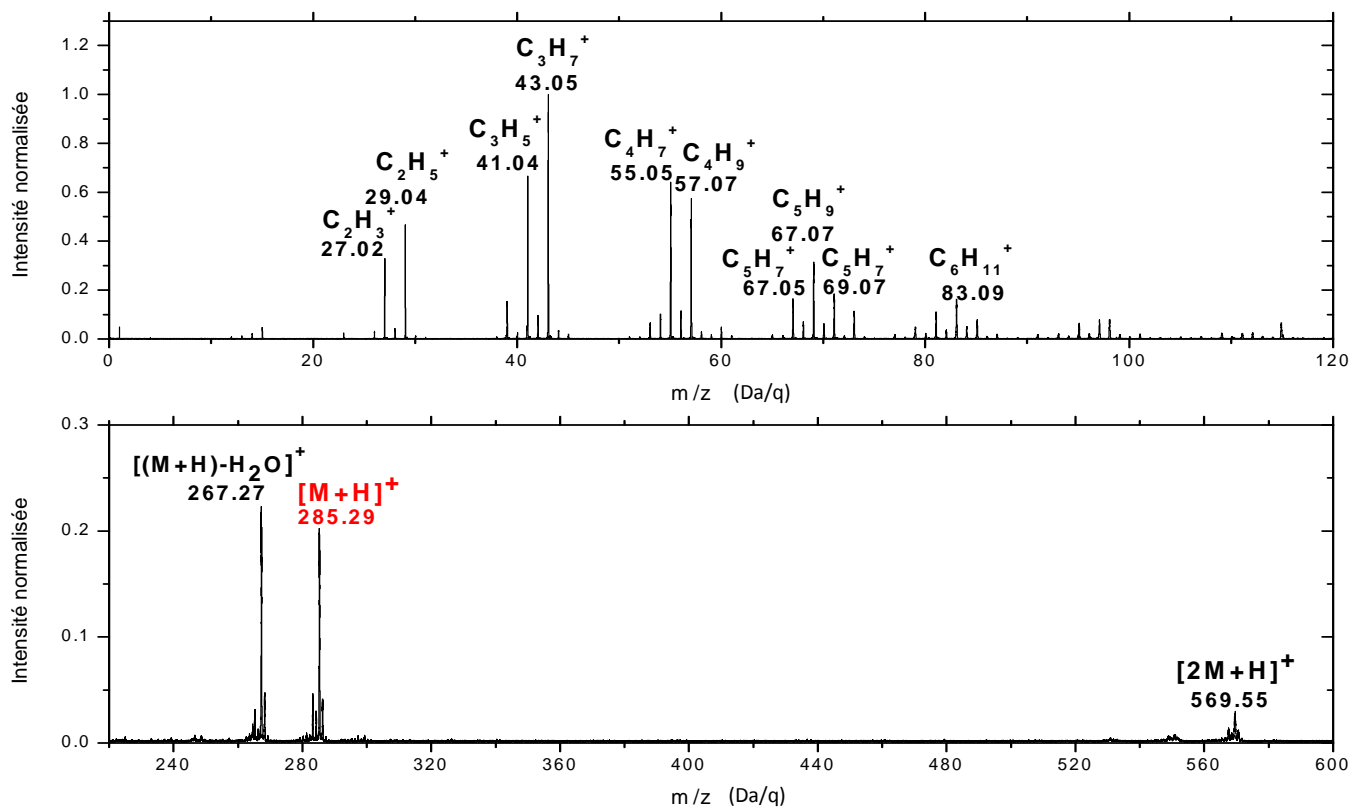
Signatures caractéristiques de l'acide benzoïque

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
CH ₃ ⁺		15.023	15.02
C ₃ H ₅ ⁺		41.039	41.04
C ₃ H ₇ ⁺		43.055	43.05
C ₃ H ₈ N ⁺		58.066	58.07
C ₃ H ₈ O ⁺		60.058	60.06
CH ₆ N ⁺		60.056	60.06
Si(CH ₃) ₃ ⁺	PDMS	73.047	73.06
C ₂ H ₇ N ₃ ⁺		73.064	73.06
C ₄ H ₉ O ⁺		73.065	73.06
C ₃ H ₇ ON ⁺		73.053	73.06
C ₄ H ₁₂ N ⁺		74.097	74.10
CH ₅ N ₄ O ₂ ⁺	(M+H)-H ₂ O	105.041	105.04
C ₃ H ₇ NO ₃ ⁺		105.043	105.04
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺		105.045	105.04
C ₇ H ₅ O ⁺		105.034	105.04
C ₂ H ₇ N ₃ O ₂ ⁺		105.054	105.04



326

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés



327

Signatures caractéristiques de l'acide stéarique

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺		1.008	1.01
CH ⁺		13.008	13.01
CH ₂ ⁺		14.016	14.01
CH ₃ ⁺		15.023	15.02
C ₂ H ₃ ⁺		27.023	27.02
C ₂ H ₄ ⁺		28.031	28.03
C ₂ H ₅ ⁺		29.039	29.04
C ₃ H ₃ ⁺		39.023	39.02
C ₃ H ₅ ⁺		41.039	41.04
C ₃ H ₇ ⁺		43.055	43.05
C ₂ H ₅ O ⁺		45.034	45.03
C ₄ H ₅ ⁺		53.039	53.04
C ₄ H ₆ ⁺		54.047	54.05
C ₄ H ₇ ⁺		55.055	55.05
C ₄ H ₈ ⁺		56.063	56.06
C ₄ H ₉ ⁺		57.070	57.07
C ₃ H ₆ O ⁺		58.042	58.07
C₃H₈N⁺	POLLUTION	58.066	58.07
C ₄ H ₁₀ ⁺		58.078	58.07
C ₂ H ₃ O ₂ ⁺		59.013	59.05
C₃H₇O⁺		59.050	59.05
C ₂ H ₄ O ₂ ⁺		60.021	60.02
C ₂ H ₅ O ₂ ⁺		61.029	61.03
C ₅ H ₆ ⁺		66.047	66.05
C ₅ H ₇ ⁺		67.055	67.05
C ₅ H ₈ ⁺		68.063	68.06

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₅ H ₉ ⁺		69.070	69.07
C ₅ H ₁₀ ⁺		70.078	70.08
C ₃ H ₃ O ₂ ⁺		71.013	71.09
C₅H₁₁⁺		71.086	71.09
C₃H₅O₂⁺		73.029	73.03
C ₄ H ₉ O ⁺		73.065	73.03
C ₆ H ₇ ⁺		79.055	79.05
C ₅ H ₅ N ⁺		79.042	79.05
C₂H₇O₃⁺		79.040	79.05
C ₆ H ₈ ⁺		80.063	80.06
C ₆ H ₉ ⁺		81.070	81.07
C ₆ H ₁₀ ⁺		82.078	82.08
C ₆ H ₁₁ ⁺		83.086	83.09
C ₆ H ₁₂ ⁺		84.094	84.07
C₄H₈N₂⁺	POLLUTION	84.069	84.07
C ₂ H ₁₂ O ₃ ⁺		84.079	84.07
C ₄ H ₅ N ₂ ⁺		85.029	85.10
C₆H₁₃⁺		85.102	85.10
C₄H₇O₂⁺		87.045	87.05
C ₅ H ₁₁ O ⁺		87.081	87.05
C ₇ H ₉ ⁺		93.070	93.07
C ₇ H ₁₀ ⁺		94.078	94.07
C ₇ H ₁₁ ⁺		95.086	95.08
C₆H₁₀N⁺	POLLUTION	96.081	96.08
C ₃ H ₁₂ O ₃ ⁺		96.079	96.08
C ₇ H ₁₂ ⁺		96.094	96.08

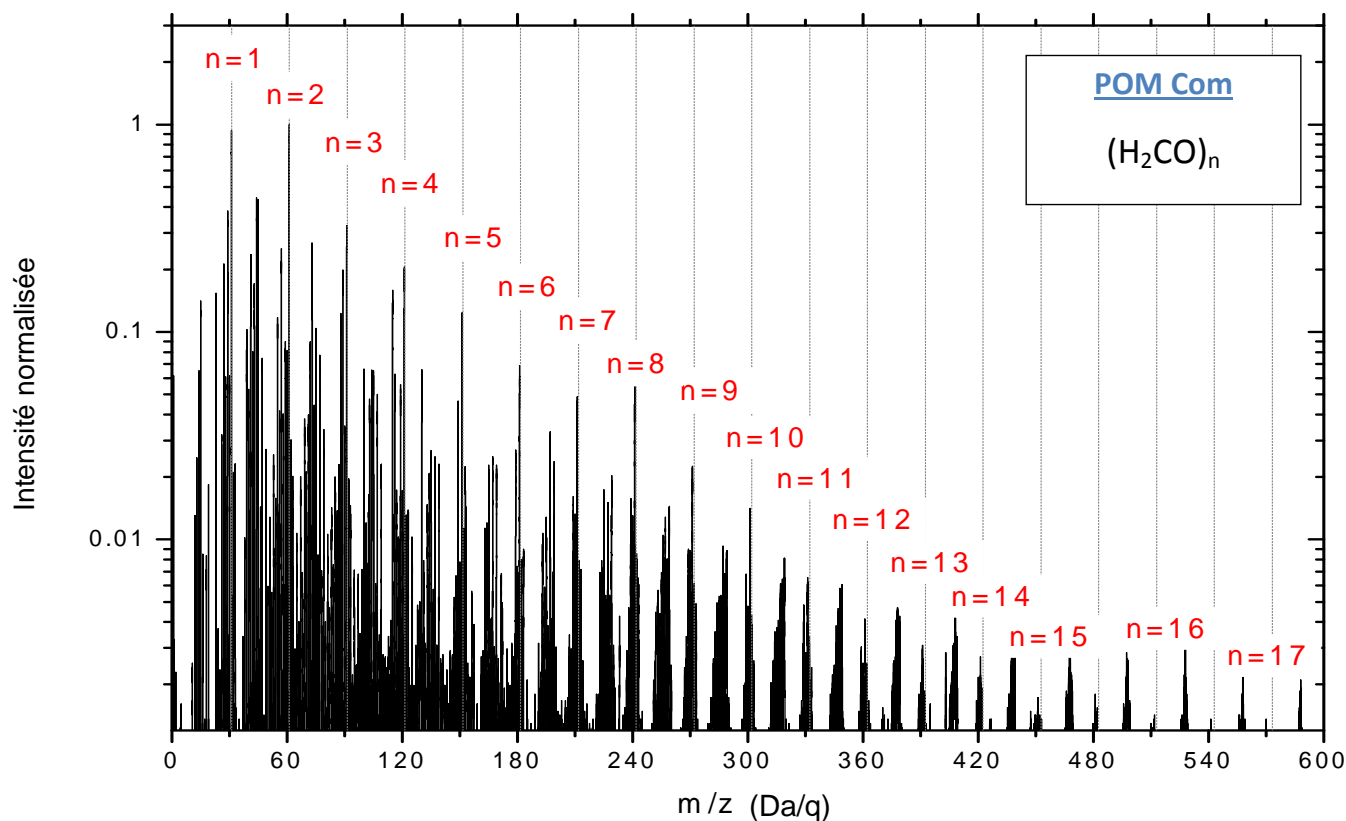
328

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₆ H ₁₁ N ⁺		97.089	97.09
C ₅ H ₁₀ N ₂ ⁺	POLLUTION	98.084	98.08
C ₆ H ₁₀ O ⁺		98.073	98.08
C₅H₉O₂⁺		101.060	101.07
C ₂ H ₇ N ₅ ⁺		101.070	101.07
C ₄ H ₉ N ₂ O ⁺		101.071	101.07
C ₈ H ₁₁ ⁺		107.086	107.08
C ₈ H ₁₃ ⁺		109.102	109.10
C₄H₁₅O₃⁺		111.102	111.10
C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺		111.092	111.10
C ₄ H ₉ N ₄ ⁺		113.083	113.08
C₃H₁₃O₄⁺		113.081	113.08
C ₁₀ ⁺		120.000	120.01
C ₇ H ₉ O ₂ ⁺		125.060	125.10
C ₆ H ₁₁ N ₃ ⁺		125.095	125.10
C₈H₁₃O⁺		125.097	125.10
C ₇ H ₁₀ O ₂ ⁺		126.068	126.11
C₈H₁₄O⁺		126.104	126.11
C ₇ H ₁₄ N ₂ ⁺		126.116	126.11
C ₇ H ₁₁ O ₂ ⁺		127.076	127.09
C₄H₁₅O₄⁺		127.097	127.09
C ₅ H ₁₁ N ₄ ⁺		127.098	127.09
C ₇ H ₁₃ O ₂ ⁺		129.092	129.09
		246.235	246.60
		248.250	248.63
C ₁₈ H ₃₃ O ⁺	[M+H] - H ₄ O	265.253	265.26
C ₁₈ H ₃₅ O ⁺	[M+H] - H ₂ O	267.269	267.28

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₁₈ H ₃₆ O ⁺	[M+H] - OH	268.277	268.29
C ₁₈ H ₃₅ O ₂ ⁺	[M+H] - 2H	283.264	283.27
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ ⁺	M	284.272	284.28
C₁₈H₃₇O₂⁺	[M+H]	285.279	285.29
C ₁₈ H ₃₈ O ₂ ⁺	[M+H] + H	286.287	286.29
C ₁₉ H ₃₇ O ₂ ⁺	[M+H] + C	297.279	297.29
C ₁₉ H ₃₉ O ₂ ⁺	[M+H] + CH ₂	299.295	299.30
		0.000	549.00
		0.000	551.00
		567.535	567.53
	[2M+H]	569.551	569.54
		570.559	570.00

329



330

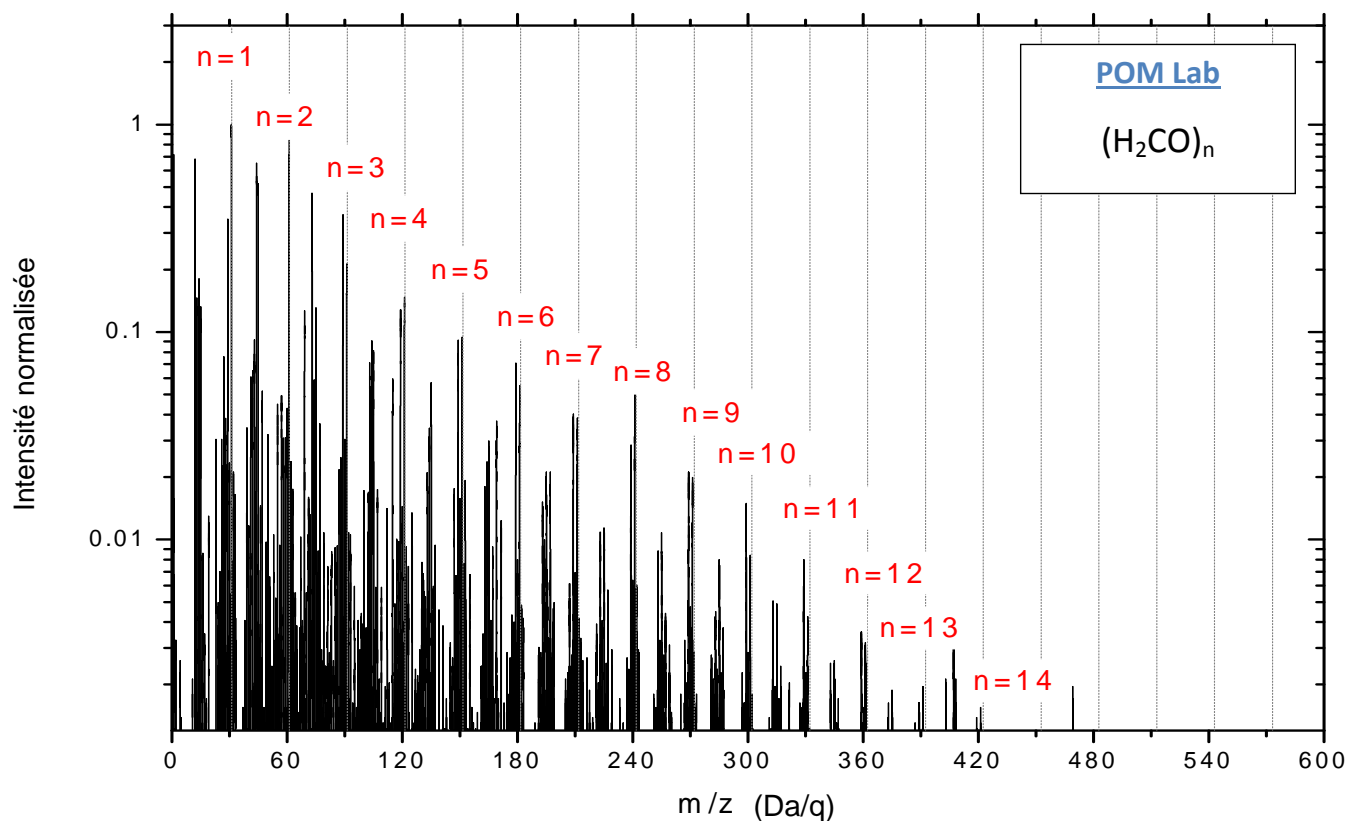
Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Signatures caractéristiques de « POM Com »

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺	1.008	1.01
CH ₂ ⁺	H ₂ CO-O 14.016	14.02
	H ₃ O ⁺ 19.018	19.02
HCO ⁺	H ₂ CO-H 29.003	29.00
C ₂ H ₅ ⁺	29.039	29.04
CH₃O⁺	H₂CO+H 31.018	31.02
CH ₄ O ⁺	H ₂ CO+2H 32.026	32.02
CH ₅ O ⁺	H ₂ CO+3H 33.034	33.04
C ₂ H ₄ O ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - OH 44.026	44.03
C ₂ H ₅ O ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - O 45.034	45.04
C ₂ H ₃ O ₂ ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - CH ₂ 47.013	47.02
CH ₅ O ₂ ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - C 49.029	49.03
	(H ₂ CO) ₂ -H 59.013	59.05
C ₃ H ₇ O ⁺	59.050	59.05
C ₂ H ₄ O ₂ ⁺	(H ₂ CO) ₂ 60.021	60.00
C₂H₅O₂⁺	(H₂CO)₂ + H 61.029	61.03
C ₅ H ₉ ⁺ ??	69.070	69.07
C ₃ H ₃ O ₂ ⁺ ??	(H ₂ CO) ₃ - H ₂ O 68.998	69.07
C ₃ H ₅ O ₂ ⁺	(H ₂ CO) ₃ - OH 73.029	73.03
C ₃ H ₇ O ₂ ⁺	(H ₂ CO+H) ₃ - O 75.045	75.05
C ₂ H ₅ O ₃ ⁺	(H ₂ CO+H) ₃ - CH ₂ 77.024	77.03
C ₂ H ₇ O ₃ ⁺	(H ₂ CO+H) ₃ - C 79.040	79.04
C ₃ H ₅ O ₃ ⁺	(H ₂ CO) ₃ -H 89.024	89.03
C₃H₇O₃⁺	(H₂CO)₃ + H 91.040	91.04
C ₄ H ₇ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ + H)-H ₂ O 103.040	103.04
C ₄ H ₈ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ + H)-OH 104.047	104.05
C ₄ H ₉ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ + H)-O 105.055	105.06
C ₃ H ₇ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₄ + H)-CH ₂ 107.034	107.04
C ₃ H ₉ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₄ + H)-C 109.050	109.05
	(H ₂ CO) ₄ -H 119.034	119.04

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
	(H₂CO)₄ + H 121.050	121.05
	0.000	130.16
C ₅ H ₉ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₅ + H)-H ₂ O 133.050	133.05
C ₅ H ₁₀ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₅ + H)-OH 134.058	134.06
	((H ₂ CO) ₅ + H)-O 135.066	135.06
	((H ₂ CO) ₅ + H)-CH ₂ 137.045	137.04
	((H ₂ CO) ₅ + H)-C 139.061	139.00
C ₅ H ₉ O ₅ ⁺	(H ₂ CO) ₅ -H 149.045	149.04
C₅H₁₁O₅⁺	(H₂CO)₅ + H 151.061	151.06
	((H ₂ CO) ₆ + H)-H ₂ O 0.000	163.00
	((H ₂ CO) ₆ + H)-OH 0.000	164.00
	((H ₂ CO) ₆ + H)-O 0.000	165.06
	((H ₂ CO) ₆ + H)-CH ₂ 0.000	167.00
	((H ₂ CO) ₆ + H)-C 0.000	169.06
C ₆ H ₁₁ O ₆ ⁺	(H ₂ CO) ₆ -H 179.056	179.06
C₆H₁₃O₆⁺	(H₂CO)₆ + H 181.063	181.07
	0.000	182.00
	((H ₂ CO) ₇ + H)-H ₂ O 0.000	183.00
	((H ₂ CO) ₇ + H)-OH 0.000	193.00
	((H ₂ CO) ₇ + H)-O 0.000	194.00
	((H ₂ CO) ₇ + H)-CH ₂ 0.000	195.00
	((H ₂ CO) ₇ + H)-C 0.000	197.00
	(H ₂ CO) ₇ -H 0.000	199.00
C ₇ H ₁₃ O ₇ ⁺	(H ₂ CO) ₇ -H 209.066	209.06
C₇H₁₅O₇⁺	(H₂CO)₇ + H 211.082	211.07
	0.000	225.00
	0.000	227.00
C ₈ H ₁₅ O ₈ ⁺	(H ₂ CO) ₈ -H 239.077	239.00
C₈H₁₇O₈⁺	(H₂CO)₈ + H 241.082	241.09
	((H ₂ CO) ₉ + H)-H ₂ O 0.000	253.00

	Ions	Masse exacte	Masse mesurée
	$((\text{H}_2\text{CO})_9 + \text{H})\text{-OH}$		254
	$((\text{H}_2\text{CO})_9 + \text{H})\text{-O}$		255
	$((\text{H}_2\text{CO})_9 + \text{H})\text{-CH}_2$		257
	$((\text{H}_2\text{CO})_9 + \text{H})\text{-C}$		259.03
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_9^+$	$(\text{H}_2\text{CO})_9\text{-H}$	269.087	269.07
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_9^+$	$(\text{H}_2\text{CO})_9 + \text{H}$	271.103	271.08
	$((\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H})\text{-H}_2\text{O}$		283
	$((\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H})\text{-OH}$		284
	$((\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H})\text{-O}$		285
	$((\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H})\text{-CH}_2$		287
	$((\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H})\text{-H}_2\text{O}$		289
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_{10}^+$	$(\text{H}_2\text{CO})_{10}\text{-H}$	299.10	299
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_{10}^+$	$(\text{H}_2\text{CO})_{10} + \text{H}$	301.11	301.09



334

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

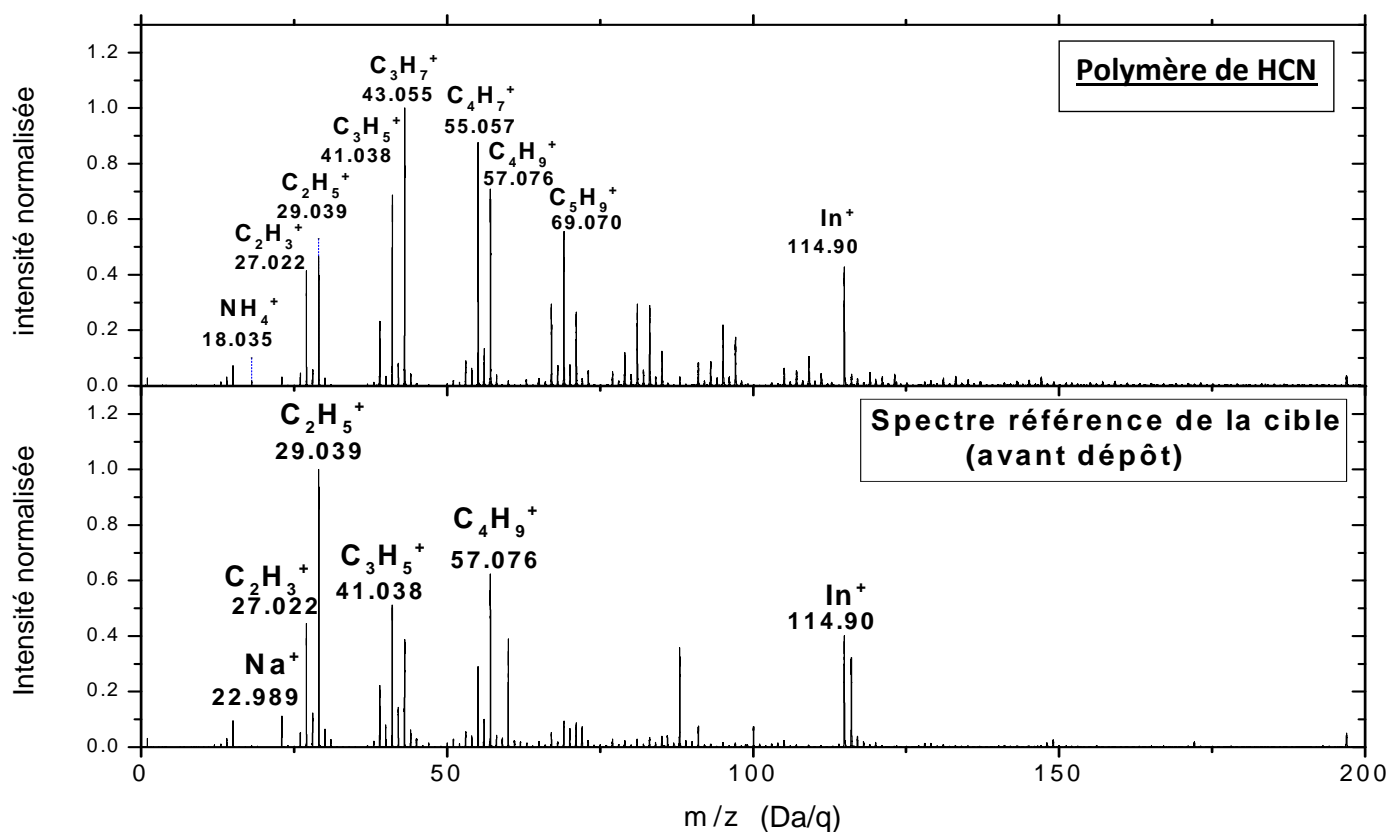
Signatures caractéristiques de « POM Lab »

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H ⁺	1.008	1.01
C ⁺	12.000	12.00
CH ⁺	H ₂ CO+H-H ₂ O	13.008
CH ₂ ⁺	H ₂ CO+H-OH	14.016
H ₃ O ⁺	H ₂ CO+H-C	19.018
HCO ⁺	H ₂ CO-H	29.003
CH₃O⁺	H₂CO+H	31.018
C ₂ H ₂ O ⁺	(H ₂ CO) ₂ - H ₂ O	42.011
C ₂ H ₄ O ⁺	(H ₂ CO) ₂ - O	44.026
C ₂ H ₅ O ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - O	45.034
C ₂ H ₅ O ₂ ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - CH ₂	47.013
H ₅ CO ₂ ⁺	((H ₂ CO) ₂ + H) - C	49.029
H ₂ O ₃ ⁺		50.000
C ₄ H ₂ ⁺		50.016
C ₃ H ₆ O ⁺	(H ₂ CO) ₃ - O ₂	58.042
C ₂ H ₄ O ₂ ⁺	(H ₂ CO) ₂	60.021
C₂H₅O₂⁺	(H₂CO)₂ + H	61.029
C ₃ HO ₂ ⁺ ???	(H ₂ CO) ₃ - H ₂ O	68.998
C ₃ H ₅ O ₂ ⁺	(H ₂ CO) ₃ - OH	73.029
C ₃ H ₇ O ₂ ⁺	((H ₂ CO) ₃ +H) - O	75.045
C ₂ H ₄ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₃ +H) - CH ₂	77.024
C ₃ H ₄ O ₃ ⁺	(H ₂ CO+H) ₃ - H ₂	88.016
C ₄ H ₈ O ₂ ⁺	(H ₂ CO) ₄ - O ₂	88.052
C ₃ H ₅ O ₃ ⁺	(H ₂ CO) ₃ -H	89.024
C₃H₇O₃⁺	(H₂CO)₃ + H	91.040
C ₃ H ₇ O ₃ ⁺	(H ₂ CO) ₃ + 2H	92.047
		0.000
C ₄ H ₇ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ +H)-H ₂ O	103.040
C ₄ H ₈ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ +H)-OH	104.047
C ₄ H ₉ O ₃ ⁺	((H ₂ CO) ₄ +H)-O	105.055

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₃ H ₇ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₄ +H)-CH ₂	107.034
C ₄ H ₈ O ₄ ⁺	(H ₂ CO) ₄ -H	119.034
C₄H₉O₄⁺	(H₂CO)₄ +H	121.050
C ₅ H ₉ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₅ +H)-H ₂ O	133.050
C ₅ H ₁₀ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₅ +H)-OH	134.058
C ₅ H ₁₁ O ₄ ⁺	((H ₂ CO) ₅ +H)-O	135.066
C ₄ H ₉ O ₅ ⁺	((H ₂ CO) ₅ +H)-CH ₂	137.045
C ₅ H ₉ O ₅ ⁺	(H ₂ CO) ₅ -H	149.045
C₅H₁₁O₅⁺	(H₂CO)₅ +H	151.061
		0.000
		0.000
C ₆ H ₁₃ O ₅ ⁺	((H ₂ CO) ₆ +H)-O	165.076
C ₅ H ₁₃ O ₆ ⁺	((H ₂ CO) ₆ +H)-C	169.071
C ₆ H ₁₁ O ₆ ⁺	(H ₂ CO) ₆ -H	179.056
C₆H₁₃O₆⁺	(H₂CO)₆ +H	181.071
		193.07
		195.00
C ₇ H ₁₃ O ₇ ⁺	(H ₂ CO) ₇ -H	209.066
C₇H₁₅O₇⁺	(H₂CO)₇ +H	211.082
		0.000
		0.000
C ₈ H ₁₅ O ₇ ⁺	((H ₂ CO) ₈ +H)-O	225.097
		0.000
C ₈ H ₁₅ O ₈ ⁺	(H ₂ CO) ₈ -H	239.077
C₈H₁₇O₈⁺	(H₂CO)₈ +H	241.092
		0.000
		0.000
C ₉ H ₁₇ O ₉ ⁺	(H ₂ CO) ₉ -H	269.087
C₉H₁₉O₉⁺	(H₂CO)₉ +H	271.103
		283.05

335

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
			285.07
$C_{10}H_{19}O_{10}^{+}$	$(H_2CO)_{10}H$	299.10	299.08
$C_{10}H_{21}O_{10}^{+}$	$(H_2CO)_{10} + H$	301.11	301.10



338

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Signatures caractéristiques de l'échantillon de polymères de HCN

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H^+	1.008	1.01
C^+	12.000	12.00
CH^+	13.008	13.01
CH_2^+	14.016	14.02
N^+	14.003	14.02
CH_3^+	15.023	15.02
NH^+	15.011	15.02
H_2O^+	18.011	18.04
NH_4^+	18.034	18.04
C_2H_2^+	26.016	26.01
CN^+	26.003	26.01
C_2H_3^+	27.023	27.02
HCN^+	27.011	27.02
CO^+	27.995	28.02
C_2H_4^+	28.031	28.02
CH_2N^+	28.019	28.02
HCO^+	29.003	29.04
C_2H_5^+	29.039	29.04
CH_3N^+	29.027	29.04
H_2CO^+	30.011	30.04
C_2H_6^+	30.047	30.04
CH_4N^+	30.034	30.04
C_3H_3^+	39.023	39.02
C_2HN^+	39.011	39.02
C_2HO^+	41.003	41.04
C_3H_5^+	41.039	41.04
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$	41.027	41.04
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	42.011	42.04
C_3H_6^+	42.047	42.04
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	42.034	42.04

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43.018	43.05
C_3H_7^+	43.055	43.05
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	43.042	43.05
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$	44.026	44.05
C_3H_8^+	44.063	44.05
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	44.050	44.05
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	45.034	45.05
C_3H_9^+	45.070	45.05
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$	45.058	45.05
$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}^+$	50.073	50.00
C_4H_2^+	50.016	50.00
C_3N^+	50.003	50.00
C_3OH^+	53.003	53.04
C_4H_5^+	53.039	53.04
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^+$	53.027	53.04
C_2HN_2^+	53.014	53.04
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}^+$	54.011	54.03
C_4H_6^+	54.047	54.03
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$	54.034	54.03
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	54.022	54.03
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}^+$	54.011	54.05
C_4H_6^+	54.047	54.05
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$	54.034	54.05
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	54.022	54.05
$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$	55.018	55.05
C_4H_7^+	55.055	55.05
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$	55.042	55.05
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	55.030	55.05
C_4H_9^+	57.070	57.07
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$	57.058	57.07

339

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₂ H ₅ N ₂ ⁺	57.045	57.07
C ₄ HO ⁺	65.003	65.01
C ₅ H ₅ ⁺	65.039	65.01
C ₄ H ₃ N ⁺	65.027	65.01
C ₃ HN ₂ ⁺	65.014	65.01
C ₅ H ₅ ⁺	65.039	65.04
C ₄ H ₃ O ⁺	67.018	67.05
C ₅ H ₇ ⁺	67.055	67.05
C ₄ H ₅ N ⁺	67.042	67.05
C ₃ H ₃ N ₂ ⁺	67.030	67.05
C ₂ HN ₃ ⁺	67.017	67.05
C ₄ H ₄ O ⁺	68.026	68.06
C ₅ H ₈ ⁺	68.063	68.06
C ₄ H ₆ N ⁺	68.050	68.06
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	68.037	68.06
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	68.025	68.06
CN ₄ ⁺	68.012	68.06
C ₄ H ₅ O ⁺	69.034	69.07
C ₅ H ₉ ⁺	69.070	69.07
C ₄ H ₇ N ⁺	69.058	69.07
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	69.045	69.07
C ₂ H ₃ N ₃ ⁺	69.033	69.07
CHN ₄ ⁺	69.020	69.07
C ₅ H ₁₁ ⁺	71.086	71.09
C ₄ H ₉ N ⁺	71.073	71.09
C ₃ H ₇ N ₂ ⁺	71.061	71.09
C ₂ H ₅ N ₃ ⁺	71.048	71.09
CH ₃ N ₄ ⁺	71.036	71.09
C ₆ H ₇ ⁺	79.055	79.04
C ₅ H ₅ N ⁺	79.042	79.04
C ₄ H ₃ N ₂ ⁺	79.030	79.04
C ₃ HN ₃ ⁺	79.017	79.04

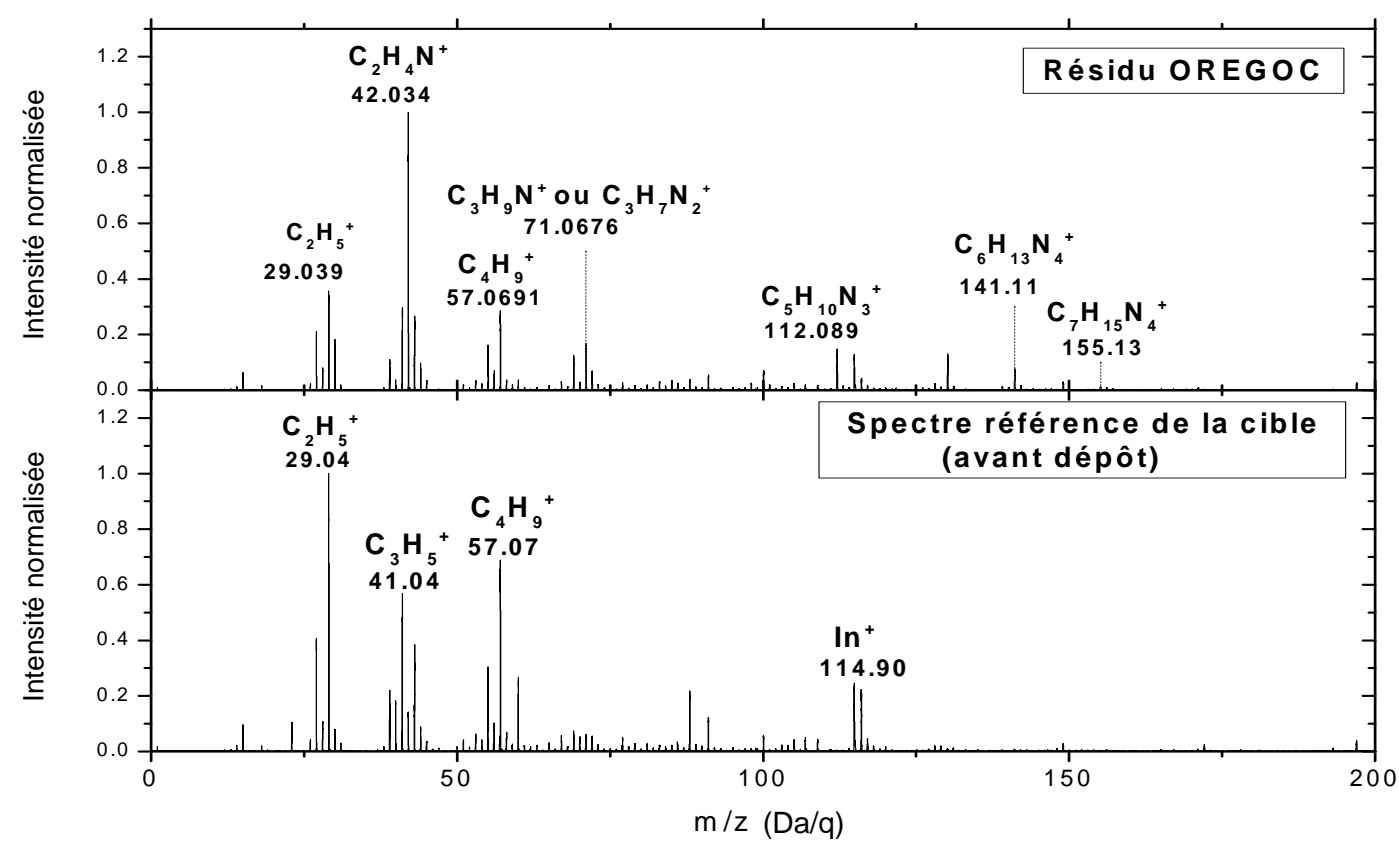
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
N ₅ H ₉ ⁺	79.086	79.04
C ₆ H ₈ ⁺	80.063	80.06
C ₅ H ₆ N ⁺	80.050	80.06
C ₄ H ₄ N ₂ ⁺	80.037	80.06
C ₃ H ₂ N ₃ ⁺	80.025	80.06
C ₂ N ₄ ⁺	80.012	80.06
N ₅ H ₁₀ ⁺	80.094	80.06
C ₆ H ₉ ⁺	81.070	81.07
C ₅ H ₇ N ⁺	81.058	81.07
C ₄ H ₅ N ₂ ⁺	81.045	81.07
C ₃ H ₃ N ₃ ⁺	81.033	81.07
C ₂ HN ₄ ⁺	81.020	81.07
N ₅ H ₁₁ ⁺	81.101	81.07
C ₆ H ₁₀ ⁺	82.078	82.07
C ₅ H ₈ N ⁺	82.066	82.07
C ₄ H ₆ N ₂ ⁺	82.053	82.07
C ₃ H ₄ N ₃ ⁺	82.041	82.07
C ₂ H ₂ N ₄ ⁺	82.028	82.07
CN ₅ ⁺	82.015	82.07
C ₆ H ₁₁ ⁺	83.086	83.09
C ₅ H ₉ N ⁺	83.073	83.09
C ₄ H ₇ N ₂ ⁺	83.061	83.09
C ₃ H ₅ N ₃ ⁺	83.048	83.09
C ₂ H ₃ N ₄ ⁺	83.036	83.09
CHN ₅ ⁺	83.023	83.09
C ₆ H ₁₃ ⁺	85.102	85.10
C ₅ H ₁₁ N ⁺	85.089	85.10
C ₄ H ₉ N ₂ ⁺	85.077	85.10
C ₃ H ₇ N ₃ ⁺	85.064	85.10
C ₂ H ₅ N ₄ ⁺	85.051	85.10
CH ₃ N ₅ ⁺	85.039	85.10
N ₆ H ⁺	85.026	85.10

Annexe I : Spectres de masse d’ions positifs et négatifs des composés analysés

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₇ H ₉ ⁺	93.070	93.03
C ₆ H ₇ N ⁺	93.058	93.03
C ₅ H ₅ N ₂ ⁺	93.045	93.03
C ₄ H ₃ N ₃ ⁺	93.033	93.03
C ₃ HN ₄ ⁺	93.020	93.03
C ₇ H ₁₁ ⁺	95.086	95.08
C ₆ H ₉ N ⁺	95.073	95.08
C ₅ H ₇ N ₂ ⁺	95.061	95.08
C ₄ H ₅ N ₃ ⁺	95.048	95.08
C ₃ H ₃ N ₄ ⁺	95.036	95.08
C ₇ H ₁₃ ⁺	97.102	97.12
C ₆ H ₁₁ N ⁺	97.089	97.12
C ₅ H ₉ N ₂ ⁺	97.077	97.12
C ₄ H ₇ N ₃ ⁺	97.064	97.12
C ₃ H ₅ N ₄ ⁺	97.051	97.12
C ₈ H ₁₁ ⁺	107.086	107.04
C ₇ H ₉ N ⁺	107.073	107.04
C ₆ H ₇ N ₂ ⁺	107.061	107.04
C ₅ H ₅ N ₃ ⁺	107.048	107.04
C ₄ H ₃ N ₄ ⁺	107.036	107.04
C ₃ HN ₅ ⁺	107.023	107.04
C ₈ H ₁₁ ⁺	107.086	107.09
C ₇ H ₉ N ⁺	107.073	107.09
C ₆ H ₇ N ₂ ⁺	107.061	107.09
C ₅ H ₅ N ₃ ⁺	107.048	107.09
C ₄ H ₃ N ₄ ⁺	107.036	107.09
C ₃ HN ₅ ⁺	107.023	107.09
C ₈ H ₁₅ ⁺	111.117	111.08
C ₇ H ₁₃ N ⁺	111.105	111.08
C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺	111.092	111.08
C ₅ H ₉ N ₃ ⁺	111.080	111.08
C ₄ H ₇ N ₄ ⁺	111.067	111.08

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₃ H ₅ N ₅ ⁺	111.054	111.08
C ₂ H ₃ N ₆ ⁺	111.042	111.08
C ₈ H ₁₅ ⁺	111.117	111.13
C ₇ H ₁₃ N ⁺	111.105	111.13
C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺	111.092	111.13
C ₅ H ₉ N ₃ ⁺	111.080	111.13
C ₄ H ₇ N ₄ ⁺	111.067	111.13
C ₃ H ₅ N ₅ ⁺	111.054	111.13
C ₂ H ₃ N ₆ ⁺	111.042	111.13
C ₁₂ H ₈ ⁺	152.063	152.04
C ₁₁ H ₆ N ⁺	152.050	152.04
C ₁₀ H ₄ N ₂ ⁺	152.037	152.04
C ₉ H ₂ N ₃ ⁺	152.025	152.04
C ₈ H ₄ ⁺	152.012	152.04

+



342

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Signatures caractéristique de l'échantillon, représentatif du matériau organique cométaire, synthétisé avec OREGOC

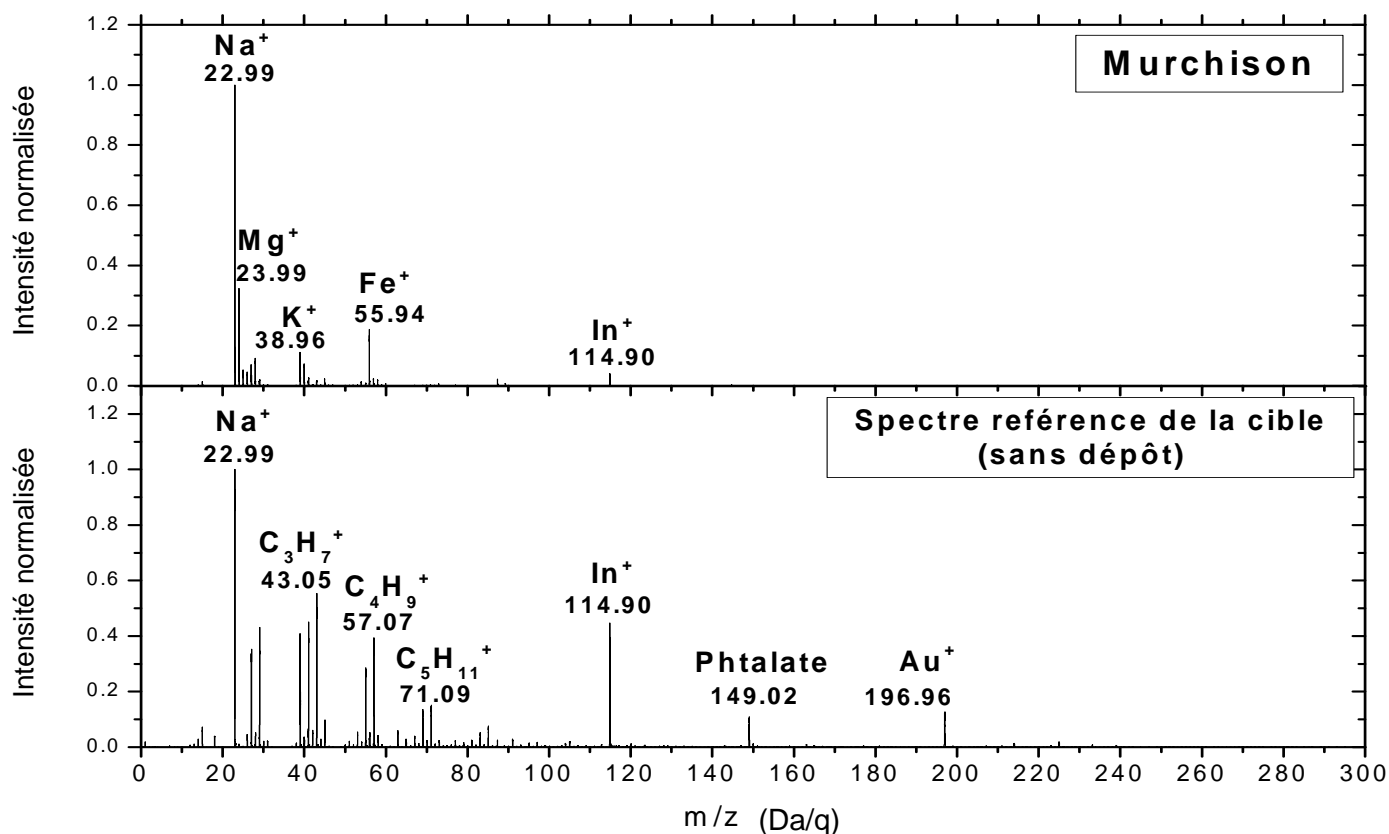
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
CH ₃ ⁺		15.023	15.02
NH ₄ ⁺		18.034	18.04
C ₂ H ₃ ⁺		27.023	27.02
CH ₂ N ⁺		28.019	28.02
C ₂ H ₄ ⁺		28.031	28.02
C ₂ H ₅ ⁺		29.039	29.04
CH ₃ N ⁺		29.027	29.04
CH ₄ N ⁺		30.034	30.03
C ₂ H ₆ ⁺		30.047	30.03
C ₃ H ₃ ⁺		39.023	39.02
C ₃ H ₅ ⁺		41.039	41.04
C ₂ H ₃ N ⁺		41.027	41.04
C ₂ H ₄ N ⁺	[HMT+H] - C ₄ H ₉ N	42.034	42.03
CH ₂ N ₂ ⁺		42.022	42.03
C ₃ H ₆ ⁺		42.047	42.03
C ₂ H ₅ N ⁺		43.042	43.05
C ₃ H ₇ ⁺		43.055	43.05
C ₄ H ₇ ⁺	[HMT+H] - C ₂ H ₆ N ₄	55.055	55.05
C ₃ H ₆ N ⁺		56.050	56.05
C ₂ H ₄ N ₂ ⁺		56.037	56.05
C ₄ H ₉ ⁺	[HMT+H] - C ₂ H ₄ N ₄	57.070	57.07
C ₄ H ₇ N ⁺		69.058	69.05
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	[HMT+H] - C ₃ H ₈ N ₂	69.045	69.05
C ₄ H ₉ N ⁺		71.073	71.07
C ₃ H ₇ N ₂ ⁺	[HMT+H] - C ₃ H ₆ N ₂	71.061	71.07
C ₅ H ₉ N ⁺		83.073	83.07
C ₄ H ₇ N ₂ ⁺		83.061	83.07

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₄ H ₉ N ₂ ⁺	[HMT+H] - C ₂ H ₄ N ₂	85.077	85.08
C ₅ H ₁₁ N ⁺		85.089	85.08
C ₄ H ₁₀ N ₂ ⁺	[HMT+H] - C ₂ H ₃ N ₂	86.084	86.09
C ₅ H ₁₂ N ⁺		86.097	86.09
C ₅ H ₁₀ O ⁺		86.073	86.09
C ₂ H ₆ N ₄ ⁺		86.059	86.09
C ₇ H ₇ ⁺		91.055	91.05
C ₄ H ₈ N ₃ ⁺		98.072	98.07
C ₃ H ₈ N ₄ ⁺		100.075	100.08
C ₄ H ₁₀ N ₃ ⁺		100.087	100.08
C ₆ H ₁₂ O ⁺		100.089	100.08
C ₂ H ₇ N ₅ ⁺		101.070	101.08
C ₄ H ₉ ON ₂ ⁺		101.071	101.08
C ₃ H ₉ N ₄ ⁺		101.083	101.08
C ₅ H ₁₁ NO ⁺		101.084	101.08
C ₇ H ₁₂ O ⁺		112.089	112.09
C ₅ H ₁₀ N ₃ ⁺	[HMT+H] - CH ₃ N	112.087	112.09
C ₆ H ₁₂ N ₂ ⁺		112.100	112.09
C ₆ H ₁₁ NO ⁺		113.084	113.09
C ₄ H ₉ N ₄ ⁺	[HMT+H] - C ₂ H ₃	113.083	113.09
C ₅ H ₁₁ N ₃ ⁺	[HMT+H] - CH ₂ N	113.095	113.09
C ₇ H ₁₃ O ⁺	[(CH ₂) ₆ CO]+H	113.097	113.09
C ₈ H ₂₀ N ⁺		130.160	130.16
C ₆ H ₁₁ N ₄ ⁺	HMT-H	139.098	139.10
C ₈ H ₁₃ ON ⁺		139.100	139.10
C ₆ H ₁₂ N ₄ ⁺	[HMT]	140.106	140.11
C ₆ H ₁₃ N ₄ ⁺	HMT+H	141.114	141.11

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ₈ H ₁₅ ON ⁺		141.115	141.11
	Phthalate	0.000	149.03
C ₇ H ₁₅ N ₄ ⁺	[HMT+H] + CH ₂	155.130	155.13
C ₆ H ₁₃ N ₅ ⁺	[HMT+H] + N	155.117	155.13
C ₉ H ₁₇ ON ⁺		155.131	155.13
C ₈ H ₁₇ N ₃ ⁺		155.142	155.13
C ₇ H ₁₆ N ₄ ⁺	[HMT+H] + CH ₃	156.137	156.13
C ₆ H ₁₄ N ₅ ⁺	[HMT+H] + NH	156.125	156.13
C ₇ H ₁₇ N ₄ ⁺	[HMT+H] + CH ₄	157.145	157.13
C ₆ H ₁₅ N ₅ ⁺	[HMT+H] + NH ₂	157.133	157.13
C ₆ H ₁₃ N ₄ O ⁺	[HMT+H] + O	157.109	157.13
C ₉ H ₁₇ O ₂ ⁺		157.123	157.13
C ₁₂ H ₁₃ N ⁺		171.105	171.11
C ₉ H ₁₅ O ₃ ⁺		171.102	171.11
C ₇ H ₁₅ N ₄ O ⁺	[HMT]-CH ₂ OH	171.125	171.11
		0.000	210.98
C ₁₁ H ₂₁ O ₄ ⁺		217.144	217.15
C ₁₂ H ₁₇ N ₄ ⁺		217.145	217.15
C ₁₀ H ₂₂ N ₆ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - C ₂ H ₃ N ₂	226.191	226.00
		0.000	229.12
		0.000	233.12
		0.000	237.98
C ₉ H ₂₀ N ₈ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - C ₃ H ₅	240.181	240.00
C ₁₂ H ₂₃ N ₇ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - NH ₂	265.201	265.00
C ₁₁ H ₂₁ N ₈ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - CH ₄	265.189	265.00
C ₁₁ H ₂₃ N ₈ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - CH ₂	267.205	267.01
C ₁₂ H ₂₅ N ₇ ⁺	[(HMT) ₂ +H] - N	267.217	267.01
C ₁₂ H ₂₃ N ₈ ⁺	[HMT] ₂ - H	279.205	279.03
C ₁₂ H ₂₅ N ₈ ⁺	[HMT] ₂ +H	281.220	281.03

344

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
			308.04
			310.04
			314.02
C ₆ H ₁₂ N ₄ + Au	[HMT] +Au	337.073	337.07
			405.10
			407.00
			470.00
			477.00
			541.15
			543.00
			575.00
			585.00



346

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

Signatures caractéristiques de l'échantillon du grain de la météorite Murchison

Ions	masse exacte	masse mesurée
$^1\text{H}^+$	1.008	1.01
$^2\text{D}^+$	2.014	2.02
$^1\text{H}_2^+$	2.016	2.02
$^7\text{Li}^+$	7.016	7.02
$^{10}\text{B}^+$	10.013	10.01
$^{11}\text{B}^+$	11.009	11.01
$^{12}\text{C}^+$	12.000	12.00
$^{11}\text{BH}^+$	12.017	12.00
$^{13}\text{C}^+$	13.003	13.01
$^{12}\text{CH}^+$	13.008	13.01
$^{14}\text{N}^+$	14.003	14.02
$^{12}\text{CH}_2^+$	14.016	14.02
$^{12}\text{CH}_3^+$	15.023	15.02
$^{14}\text{NH}^+$	15.011	15.02
$^{16}\text{O}^+$	15.995	16.00
$^{14}\text{NH}_2^+$	16.019	16.00
$^{12}\text{CH}_4^+$	16.031	16.00
$^{16}\text{O}^+$	15.995	16.03
$^{14}\text{NH}_2^+$	16.019	16.03
$^{12}\text{CH}_4^+$	16.031	16.03
$^{17}\text{O}^+$	16.999	17.00
$^{16}\text{OH}^+$	17.003	17.00
$^{14}\text{NH}_3^+$	17.027	17.00
$^{17}\text{O}^+$	16.999	17.03
$^{16}\text{OH}^+$	17.003	17.03
$^{14}\text{NH}_3^+$	17.027	17.03
$^{18}\text{O}^+$	17.999	18.01
$^{12}\text{Cs}_2^+$	18.000	18.01
H_2O^+	18.011	18.01

Ions	masse exacte	masse mesurée
$^6\text{LiC}^+$	18.015	18.01
$^9\text{Be}_2^+$	18.024	18.01
$^{14}\text{NH}_4^+$	18.034	18.01
$^{18}\text{O}^+$	17.999	18.03
$^{12}\text{Cs}_2^+$	18.000	18.03
H_2O^+	18.011	18.03
$^6\text{LiC}^+$	18.015	18.03
$^9\text{Be}_2^+$	18.024	18.03
$^{14}\text{NH}_4^+$	18.034	18.03
$^{19}\text{F}^+$	18.998	19.02
$^{18}\text{OH}^+$	19.007	19.02
H_2O^+	19.015	19.02
$^{19}\text{LiC}^+$	19.016	19.02
H_3O^+	19.018	19.02
$^{40}\text{Ca}_2^+$	19.981	19.98
$^{44}\text{Ca}_2^+$	21.978	21.98
$^{23}\text{Na}^+$	22.990	22.99
BC^+	23.009	22.99
$^7\text{LiO}^+$	23.011	22.99
$^{11}\text{B}_2\text{H}^+$	23.026	22.99
$^{24}\text{Mg}^+$	23.985	23.99
NaH^+	23.998	23.99
$^{12}\text{C}_2^+$	24.000	23.99
$^{25}\text{Mg}^+$	24.986	24.99
$^{24}\text{MgH}^+$	24.998	24.99
$^{25}\text{C}_2^+$	25.003	24.99
$^9\text{BeO}^+$	25.007	24.99
$^{12}\text{C}_2\text{H}^+$	25.008	24.99
$^{26}\text{Mg}^+$	25.983	25.98

347

ions ⁺	masse exacte	masse mesurée
²⁵ Mg ⁺	25.994	25.98
CN ⁺	26.003	25.98
C ₂ ⁺	26.007	25.98
BO ⁺	26.008	25.98
C ₂ H ₂ ⁺	26.016	25.98
²⁶ Mg ⁺	25.983	26.02
²⁵ MgH ⁺	25.994	26.02
CN ⁺	26.003	26.02
C ₂ ⁺	26.007	26.02
BO ⁺	26.008	26.02
C ₂ H ₂ ⁺	26.016	26.02
²⁷ Al ⁺	26.982	26.98
²⁶ MgH ⁺	26.990	26.98
¹² C ¹⁵ N ⁺	27.000	26.98
¹² C ₂ H ₃ ⁺	27.023	27.03
²⁸ Si ⁺	27.977	27.98
CO ⁺	27.995	27.98
AlH ⁺	27.989	27.98
¹² C ₂ H ₄ ⁺	28.031	28.03
N ₂ ⁺	28.006	28.03
CNH ₂ ⁺	28.019	28.03
²⁹ Si ⁺	28.976	28.99
²⁸ SiH ⁺	28.985	28.99
¹³ CO ⁺	28.998	28.99
¹² CHO ⁺	29.003	28.99
¹² C ₂ H ₅ ⁺	29.039	29.04
³⁰ Si ⁺	29.974	29.98
²⁹ SiH ⁺	29.984	29.98
¹⁴ NO ⁺	29.998	29.98
¹² C ¹⁸ O ⁺	29.999	29.98

ions	masse exacte	masse mesurée
N ₂ ⁺	30.000	29.98
¹² CH ₂ O ⁺	30.011	30.03
CH₄N⁺	30.034	30.03
⁶ LiC ₂ ⁺	30.015	30.03
¹² C ₃ H ₆ ⁺	30.047	30.03
³¹ P ⁺	30.974	31.02
³⁰ SiH ⁺	30.982	31.02
¹⁵ NO ⁺	30.995	31.02
¹² CF ⁺	30.998	31.02
¹³ CO ⁺	31.003	31.02
HON ⁺	31.006	31.02
CH₃O⁺	31.018	31.02
SiH ₃ ⁺	31.000	31.02
³² S ⁺	31.972	31.98
PH ⁺	31.982	31.98
O ₂ ⁺	31.990	31.98
CH ₄ ⁺ O	32.026	31.98
³⁵ C ⁺ I	34.969	34.99
³⁴ SH ⁺	34.976	34.99
NaC⁺	34.990	34.99
FO ⁺	34.993	34.99
H ₃ O ₂ ⁺	35.013	34.99
HCl ⁺	35.977	35.99
MgC⁺	35.985	35.99
NaC ⁺	35.993	35.99
C ₃ ⁺	36.000	35.99
³⁷ C ₃ ⁺	37.003	37.00
C₃H⁺	37.008	37.00
³⁷ MgC ⁺	36.986	37.00
H ₃ O(H ₂ O) ⁺	37.029	37.00

Annexe I : Spectres de masse d’ions positifs et négatifs des composés analysés

ions	masse exacte	masse mesurée
C ₂ N ⁺	38.003	38.01
C₃H₂⁺	38.016	38.01
K⁺	38.964	38.96
AlC ⁺	38.982	38.96
NaO ⁺	38.985	38.96
¹³ C ₃ ⁺	39.010	39.02
C₃H₃⁺	39.023	39.02
⁷ LiO ₂ ⁺	39.006	39.02
⁴⁰ Ca ⁺	39.963	39.96
⁴⁰ K ⁺	39.964	39.96
KH ⁺	39.972	39.96
SiC ⁺	39.977	39.96
²⁴ MgO ⁺	39.980	39.96
C ₂ O ⁺	39.995	40.02
C ₃ H ₄ ⁺	40.031	40.02
C₂H₂N⁺	40.019	40.02
⁴¹ K ⁺	40.962	40.97
CaH⁺	40.970	40.97
KH⁺	40.972	40.97
SiC⁺	40.976	40.97
C ₂ HO ⁺	41.003	40.97
C ₂ HO ⁺	41.003	41.04
C₃H₅⁺	41.039	41.04
²⁸ SiO ⁺	43.972	43.97
³² SC ⁺	43.972	43.97
³¹ P ₁₃ C ⁺	43.977	43.97
²⁶ Mg ¹⁸ O ⁺	43.982	43.97
CO ₂ ⁺	43.990	43.97
C ₂ H ₄ O ⁺	44.026	43.97
⁴⁴ Ca ⁺	43.956	43.97

ions	masse exacte	masse mesurée
⁴³ CaH ⁺	43.967	43.97
C ₂ H ₄ O ⁺	44.026	44.04
C ₃ H ₈ ⁺	44.063	44.04
C₂H₆N⁺	44.050	44.04
⁴⁴ CaH ⁺	44.963	44.98
⁴⁵ Sc ⁺	44.956	44.98
²⁹ SiO ⁺	44.971	44.98
SC ⁺	44.975	44.98
SCH ⁺	44.980	44.98
AlO ⁺	44.981	44.98
¹³ CO ₂ ⁺	44.993	44.98
¹² CHO ₂ ⁺	44.998	44.98
SiOH⁺	44.980	44.98
H ₃ N ₃ ⁺	45.033	45.04
C₂H₅O⁺	45.034	45.04
CH ₅ N ₂ ⁺	45.045	45.04
⁴⁶ Ti ⁺	45.953	45.98
⁴⁶ Ca ⁺	45.954	45.98
⁴⁵ ScH ⁺	45.964	45.98
³⁴ SC ⁺	45.968	45.98
³⁰ SiO ⁺	45.969	45.98
Na₂⁺	45.980	45.98
NO ₂ ⁺	45.993	45.98
C ₂ H ₈ N ⁺	46.066	46.06
C ₂ H ₆ O ⁺	46.042	46.06
CH ₆ N ₂ ⁺	46.053	46.06
⁴⁷ Ti ⁺	46.952	46.98
⁴⁶ TiH ⁺	46.960	46.98
PO ⁺	46.969	46.98
³⁰ SiOH ⁺	46.977	46.98

ions	masse exacte	masse mesurée
SiF ⁺	46.975	46.98
NaM ⁺ g	46.975	46.98
CFO ⁺	46.993	46.98
³⁵ ClC ⁺	46.969	46.98
²⁹ Si ¹⁸ O ⁺	46.976	46.98
NaC ₂ ⁺	46.990	46.98
⁴⁸ Ti ⁺	47.948	47.96
⁴⁸ Ca ⁺	47.953	47.96
⁴⁷ TiH ⁺	47.960	47.96
SO ⁺	47.967	47.96
Mg ₂ ⁺	47.970	47.96
O ₃ ⁺	47.985	47.96
⁴⁹ Ti ⁺	48.948	48.98
⁴⁸ TiH ⁺	48.956	48.98
⁴⁶ TiH ₃ ⁺	48.976	48.98
MgC ₂ H ⁺	48.993	48.98
³⁷ ClC ⁺	48.966	48.98
SOH ⁺	48.975	48.98
H ₂ O ₃ ⁺	50.000	50.01
C ₄ H ₂ ⁺	50.016	50.01
C ₃ N ⁺	50.003	50.01
C ₄ ⁺	50.007	50.01
V ⁺	50.944	51.02
FO ⁺ ₂	50.988	51.02
¹³ CF ₂ ⁺	51.000	51.02
⁵¹ C ₄ ⁺	51.010	51.02
C ₄ H ₃ ⁺	51.023	51.02
C ₃ HN ⁺	51.011	51.02
H ₃ O ₃ ⁺	51.008	51.02
H ₅ NS ⁺	51.014	51.02

ions	masse exacte	masse mesurée
SOH ₃ ⁺	50.990	51.02
Cr ⁺	51.941	51.94
SO ₂ ⁺	51.962	51.94
⁵¹ VH ⁺	51.952	51.94
C ₃ O ⁺	51.995	52.03
C ₄ H ₄ ⁺	52.031	52.03
C ₃ H ₂ N ⁺	52.019	52.03
C ₄ H ₅ ⁺	53.039	53.04
C ₃ H ₃ N ⁺	53.027	53.04
⁵⁴ Cr ⁺	53.939	53.94
⁵⁴ Fe ⁺	53.940	53.94
⁵³ CrH ⁺	53.948	53.94
⁴² CaC ⁺	53.959	53.94
Al ₂ ⁺	53.963	53.94
CrH ₂ ⁺	53.956	53.94
C2H ₂ Si ⁺	53.993	53.94
C ₄ H ₆ ⁺	54.047	54.03
C ₃ H ₄ N ⁺	54.034	54.03
C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	54.022	54.03
C ₃ H ₂ O ⁺	54.011	54.03
Mn ⁺	54.938	54.94
⁵⁴ CrH ⁺	54.947	54.94
⁵⁴ FeH ⁺	54.947	54.94
SiAl ⁺	54.958	54.94
KO ⁺	54.959	54.94
⁵⁵ CaO ⁺	54.959	54.94
PC ₂ ⁺	54.974	54.94
CrH ₃ ⁺	54.964	54.94
C ₄ H ₇ ⁺	55.055	55.05
C ₃ H ₅ N ⁺	55.042	55.05

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

ions	masse exacte	masse mesurée
C ₂ H ₃ N ₂ ⁺	55.030	55.05
C ₂ H ₄ Al ⁺	55.013	55.05
H ₃ O(H ₂ O) ₂ ⁺	55.039	55.05
⁵⁶ Fe ⁺	55.935	55.94
⁵⁵ MnH ⁺	55.946	55.94
Si ₂ ⁺	55.954	55.94
⁴⁴ CaC ⁺	55.956	55.94
CaO ⁺	55.958	55.94
²⁹ SiAl ⁺	55.958	55.94
C ₄ H ₈ ⁺	56.063	56.06
C ₃ H ₆ N ⁺	56.050	56.06
C ₂ H ₄ N ₂ ⁺	56.037	56.06
C ₂ H ₅ Al ⁺	56.021	56.06
⁵⁷ Fe ⁺	56.935	56.95
FeH ⁺	56.943	56.95
⁵⁷ Si ₂ ⁺	56.953	56.95
³⁰ SiAl ⁺	56.955	56.95
CaOH ⁺	56.965	56.95
C ₂ HS ⁺	56.980	56.95
C ₂ H ₂ P ⁺	56.989	56.95
Si ₂ H ⁺	56.962	56.95
C ₄ H ₉ ⁺	57.070	57.07
C ₃ H ₇ N ⁺	57.058	57.07
C ₂ H ₅ N ₂ ⁺	57.045	57.07
C ₂ H ₅ S ⁺	56.980	57.07
⁵⁸ Fe ⁺	57.933	57.94
⁵⁸ Ni ⁺	57.935	57.94
⁵⁷ FeH ⁺	57.943	57.94
⁵⁸ Si ₂ ⁺	57.951	57.94
MgNO ₂ ⁺	57.978	57.94

ions	masse exacte	masse mesurée
Al ₂ O ⁺	57.958	57.94
SiNO ⁺	57.975	57.94
Si ₂ N ⁺	57.957	57.94
Si ₂ H ₂ ⁺	57.969	57.94
C ₂ H ₂ S ⁺	57.988	57.94
CaNO ⁺	57.961	57.94
FeH ₂ ⁺	57.951	57.94
C ₂ H ₆ N ₂ ⁺	58.053	58.06
C ₃ H ₈ N ⁺	58.066	58.06
C ₃ H ₆ O ⁺	58.042	58.06
CH ₄ N ₃ ⁺	58.040	58.06
C ₄ H ₁₀ ⁺	58.078	58.06
⁵⁹ Co ⁺	58.933	58.96
⁵⁸ FeH ⁺	58.941	58.96
⁵⁸ NiH ⁺	58.943	58.96
⁵⁶ FeH ₃ ⁺	58.958	58.96
⁵⁹ Si ₂ ⁺	58.950	58.96
SiP ⁺	58.951	58.96
⁴⁷ TiC ⁺	58.952	58.96
⁴³ CaO ⁺	58.954	58.96
AlO ₂ ⁺	58.971	58.96
N ₄ H ₃ ⁺	59.036	59.05
C ₂ H ₅ NO ⁺	59.037	59.05
CH ₃ N ₂ O ⁺	59.025	59.05
CH ₅ N ₃ ⁺	59.048	59.05
C ₂ H ₇ Si ⁺	59.032	59.05
C ₃ H ₇ O ⁺	59.050	59.05
⁶⁰ Ni ⁺	59.931	59.93
CoH ⁺	59.941	59.93
³⁰ Si ₂ ⁺	59.948	59.93

ions ⁺	masse exacte	masse mesurée
NiH ₂ ⁺	59.951	59.93
²⁸ SiO ₂ ⁺	59.967	59.93
⁶² Ni ⁺	61.928	61.93
⁶¹ NiH ⁺	61.939	61.93
⁵⁰ CrC ⁺	61.941	61.93
⁶² TiC ⁺	61.945	61.93
P ₂ ⁺	61.948	61.93
⁴⁶ CaO ⁺	61.948	61.93
⁴⁶ TiO ⁺	61.949	61.93
NO ₃ ⁺ ?	61.988	61.93
NOS ⁺	61.970	61.93
SiNO ₂ ⁺	61.970	61.93
NO ₃ ⁺	61.988	62.01
⁶³ Cu ⁺	62.930	62.94
⁶² NiH ⁺	62.936	62.94
VC ⁺	62.944	62.94
⁴⁷ TiO ⁺	62.947	62.94
⁶³ C ₅ ⁺	63.010	63.02
C ₅ H ₃ ⁺	63.023	63.02
CH ₃ O ₃ ⁺	63.008	63.02
CH ₅ NO ₂ ⁺	63.032	63.02
HNO ₃ ⁺	62.996	63.02
PO ₂ ⁺	62.964	63.02
SiH ₅ NO ⁺	63.014	63.02
⁶⁴ Ni ⁺	63.928	63.94
Zn ⁺	63.929	63.94
CuH ⁺	63.937	63.94
CrC ⁺	63.941	63.94
TiO ⁺	63.943	63.94
S ₂ ⁺	63.944	63.94

352

ions	masse exacte	masse mesurée
⁴⁸ CaO ⁺	63.947	63.94
MgCa ⁺	63.948	63.94
O ₄ ⁺	63.980	63.94
SO ₂ ⁺	63.962	63.94
PO ₂ H ⁺	63.971	63.94
SiO ₃ ⁺ ?	63.962	63.94
PC ₃ ⁺	66.974	67.05
C ₅ H ₇ ⁺	67.055	67.05
C ₄ H ₅ N ⁺	67.042	67.05
C ₃ H ₃ N ₂ ⁺	67.030	67.05
⁶⁸ Zn ⁺	67.925	67.95
FeC ⁺	67.932	67.95
⁶⁷ ZnH ⁺	67.935	67.95
CrO ⁺	67.935	67.95
Zn ⁺	67.925	67.95
⁶⁸ S ₂ ⁺	67.936	67.95
Ba ₂ ⁺	67.952	67.95
KAl ⁺	67.943	67.95
SiCa ⁺	67.940	67.95
SO ₃ ⁺	67.957	67.95
Mg ₂ O ₂ ⁺	67.960	67.95
C ₅ H ₈ ⁺	68.063	68.05
C ₄ H ₆ N ⁺	68.050	68.05
C ₃ H ₄ N ₂ ⁺	68.037	68.05
C ₄ H ₄ O ⁺	68.026	68.05
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	68.025	68.05
C ₅ H ₉ ⁺	69.070	69.07
C ₄ H ₇ N ⁺	69.058	69.07
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	69.045	69.07
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	69.045	69.07

ions	masse exacte	masse mesurée
C ₄ H ₅ O ⁺	69.034	69.07
GaH ⁺	69.934	69.95
Ge ⁺	69.924	69.95
53CrOH ⁺	69.943	69.95
SiCaH ₂ ⁺	69.955	69.95
54FeO ⁺	69.935	69.95
NiC ⁺	69.935	69.95
Cl ₂ ⁺	69.938	69.95
MnNH ⁺	69.949	69.95
C ₅ H ₁₀ ⁺	70.078	70.07
C ₄ H ₈ N ⁺	70.066	70.07
C ₃ H ₆ N ₂ ⁺	70.053	70.07
C ₄ H ₆ O ⁺	70.042	70.07
54FeOH ⁺	70.942	70.96
71TiC ₂ ⁺	70.952	70.96
KO ₂ ⁺	70.954	70.96
NaO ³⁺	70.975	70.96
NaC ⁴⁺	70.990	70.96
142Nd ²⁺ +	70.955	70.96
C ₂ H ₂ NP ⁺	70.993	70.96
C ₂ H ₃ SiO ⁺	70.995	70.96
Si ₂ NH ⁺	70.965	70.96
⁺ C ₅ H ₁₁ ⁺	71.086	71.08
C ₄ H ₉ N ⁺	71.073	71.08
C ₃ H ₇ N ₂ ⁺	71.061	71.08
C ₂ H ₂ SiO ⁺	70.995	71.08
C ₃ H ₇ S ⁺ i	71.032	71.08
FeO ⁺	71.927	71.93
Ge ⁺	71.922	71.93
CaS ⁺	71.935	71.93

Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

ions	masse exacte	masse mesurée
NiC ⁺	71.931	71.93
⁷¹ GaH ⁺	71.933	71.93
Si ₂ O ⁺	71.949	71.93
CaO ₂ ⁺	71.952	71.93
C ₂ H ₆ N ₃ ⁺	72.056	72.06
C ₄ H ₈ O ⁺	72.058	72.06
⁷³ Ge ⁺	72.923	72.94
GeH ⁺	72.929	72.94
⁵⁷ FeO ⁺	72.930	72.94
⁷³ NiC ⁺	72.931	72.94
FeOH ⁺	72.935	72.94
⁵⁵ Mn ¹⁸ O ⁺	72.937	72.94
⁷³ TiC ₂ ⁺	72.948	72.94
⁷³ Si ₂ O ⁺	72.948	72.94
⁷³ Mg ₃ ⁺	72.956	72.94
CaO ₂ H ⁺	72.960	72.94
C ₆ H ⁺	73.008	73.05
C ₂ H ₅ SiO ⁺	73.011	73.05
C ₃ H ₉ Si ⁺	73.047	73.05
H ₂ O(H ₂ O) ₃ ⁺	73.050	73.05
FeOH ₂ ⁺	73.942	73.95
⁵⁰ CrC ₂ ⁺	73.946	73.95
Ge ⁺	73.921	73.95
As ⁺	74.922	74.94
CoO ⁺	74.928	74.94
GeH ⁺	74.929	74.94
NiOH ⁺	74.938	74.94
TiAl ⁺	74.929	74.94
CuC ⁺	74.930	74.94
⁵⁷ Fe ¹⁸ O ⁺	74.935	74.94

353

ions	masse exacte	masse mesurée
VC ₂ ⁺	74.944	74.94
⁴³ CaO ₂ ⁺	74.959	74.94
C₆H₃⁺	75.023	75.03
C ₂ H ₃ O ₃ ⁺	75.008	75.03
C ₃ H ₇ O ₂ ⁺	75.045	75.03
C ₂ H ₅ O ₂ N ⁺ (glycine)	75.019	75.03
C ₆ H ₄ ⁺	76.031	76.03
CH₄N₂O⁺	76.027	76.03
C ₂ H ₄ O ₃ ⁺	76.016	76.03
C ₅ H ₂ N ⁺	76.019	76.03
C₆H₅⁺	77.039	77.03
C ₂ H ₅ O ₃ ⁺	77.024	77.03
C ₅ H ₃ N ⁺	77.027	77.03
Si ₂ CH ⁺ ₉	77.024	77.03
Se ⁺	79.916	79.93
⁸⁰ Kr ⁺	79.919	79.93
⁵² CrCO ⁺	79.935	79.93
⁴⁸ TiO ₂ ⁺	79.938	79.93
⁶⁴ NiO ⁺	79.923	79.93
ZnO ⁺	79.924	79.93
⁸⁰ ZnC ⁺	79.925	79.93
Ca₂⁺	79.925	79.93
C ₆ H ₈ ⁺	80.053	80.04
C ₄ H ₄ N ₂ ⁺	80.037	80.04
C₅H₆N⁺	80.050	80.04
C ₅ H ₄ O ⁺	80.026	80.04
Al ₃ ⁺	80.945	80.95
ZnOH ⁺	80.932	80.95
Mg ₂ SH ⁺	80.950	80.95
MgCaOH⁺	80.950	80.95

354

ions	masse exacte	masse mesurée
⁵⁴ FeCHN ⁺	80.951	80.95
⁵⁰ CrHNO ⁺	80.952	80.95
MnC ₂ H ₂ ⁺	80.954	80.95
C ₆ H ₉ ⁺	81.070	81.06
C₅H₇N⁺	81.058	81.06
C ₄ H ₅ N ₂ ⁺	81.045	81.06
C ₅ H ₅ O ⁺	81.034	81.06
C ₃ H ₃ N ₃ ⁺	81.033	81.06
NiC ₂ ⁺	81.935	81.95
⁶⁶ S ₂ O ⁺	81.935	81.95
KCaH₃⁺	81.950	81.95
SiKHN ⁺	81.952	81.95
MgSi ₂ H ₂ ⁺	81.955	81.95
⁵⁰ Mg ₂ O ₂ ⁺	81.961	81.95
⁵⁰ CrO ₂ ⁺	81.936	81.95
³⁴ SO ₃ ⁺	81.953	81.95
⁸³ TiC ₃ ⁺	82.952	82.96
VO ₂ ⁺	82.934	82.96
CoC ₂ ⁺	82.933	82.96
²⁴ MgSi ₂ H ₃ ⁺	82.962	82.96
S₂H₃O⁺	82.963	82.96
AlCaH ₂ N ⁺	82.963	82.96
SiCaCH ₃ ⁺	82.963	82.96
⁷¹ GaC ⁺	82.925	82.96
³⁵ ClO ₃ ⁺	82.954	82.96
³⁵ ClC ₄ ⁺	82.939	82.96
Kr ⁺	83.913	83.95
TiC₃⁺	83.948	83.95
Si ₃ ⁺	83.931	83.95
⁶⁰ NiC ₂ ⁺	83.931	83.95

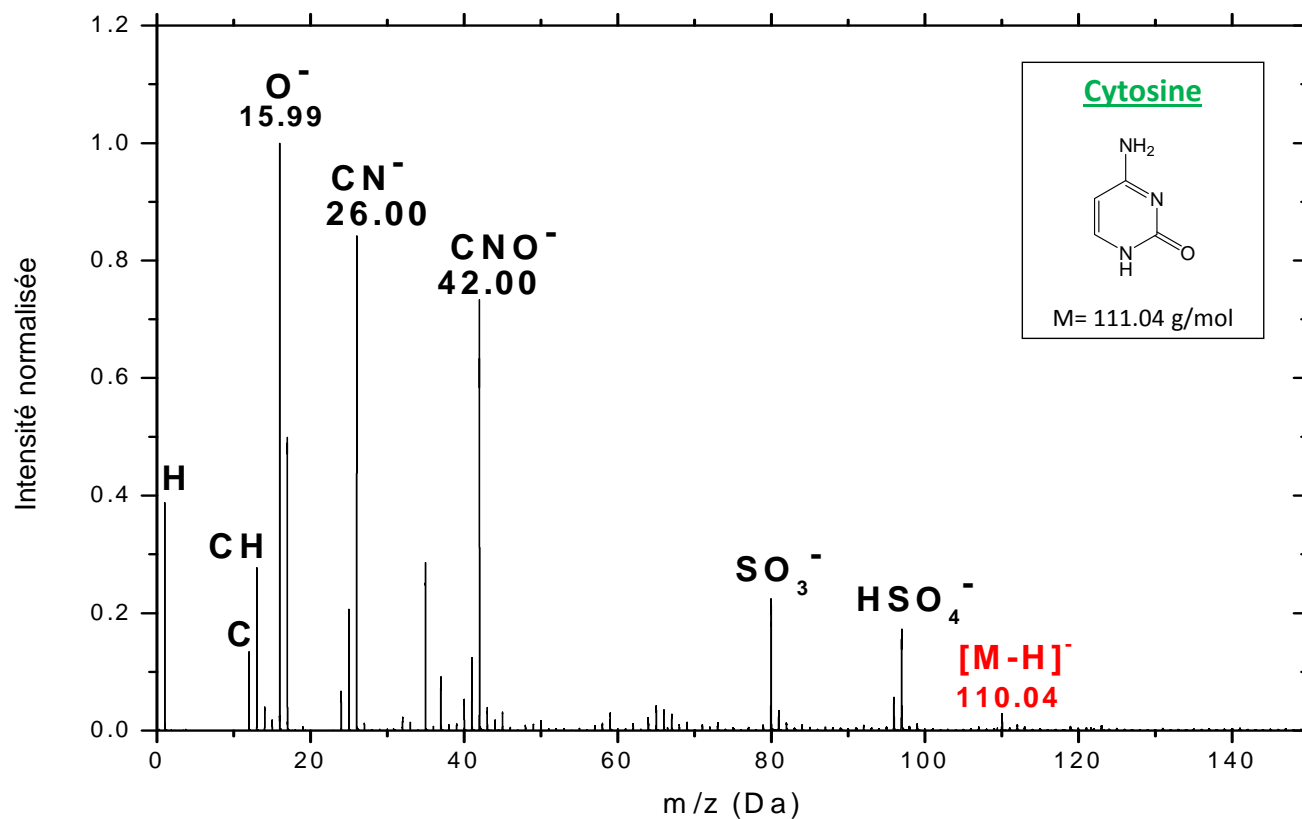
Annexe I : Spectres de masse d'ions positifs et négatifs des composés analysés

ions	masse exacte	masse mesurée
⁴⁸ CaC ₃ ⁺	83.953	83.95
CrO ₂ ⁺	83.930	83.95
NiC₂H₂⁺	83.951	83.95
CrH ₂ O ₂ ⁺	83.952	83.95
MgSiO₂⁺ ?	83.952	83.95
C₄H₈N₂⁺	84.069	84.07
C ₅ H ₈ O ⁺	84.057	84.07
C ₆ H ₁₂ ⁺	84.094	84.07
C ₄ H ₆ NO ⁺	84.045	84.07
Rb ⁺	84.912	84.96
⁸⁵ NiC ₂ ⁺	84.931	84.96
⁸⁵ TiC ₃ ⁺	84.948	84.96
³⁷ ClC _{4v}	84.966	84.96
	84.963	84.96
85C ₇ ⁺	85.003	84.96
C ₇ H ⁺	85.008	84.96
C ₃ HO ₃ ⁺ (rad)	84.993	84.96
C ₂ HSiO ₂ ⁺	84.975	84.96
MgHSiO₂⁺	84.960	84.96
Al₂O₂⁺	85.953	85.95
Sr ⁺	85.909	85.95
P ₂ C ₂ ⁺	85.968	85.95
TiC ₃ ⁺	85.945	85.95
CrC ₃ ⁺	85.941	85.95
C₅H₁₂N⁺	86.097	86.09
C ₄ H ₁₀ N ₂ ⁺	86.084	86.09
C ₆ H ₁₄ ⁺	86.109	86.09
C ₅ H ₁₀ O ⁺	86.073	86.09
C ₃ H ₈ N ₃ ⁺	86.072	86.09
Sr ⁺	87.906	87.92

ions	masse exacte	masse mesurée
FeS ⁺	87.907	87.92
FeO₂⁺	87.922	87.92
ZnC ₂ ⁺	87.929	87.92
CaTi ⁺	87.911	87.92
Zr ⁺	89.905	89.92
YH ⁺	89.914	89.92
NiO₂⁺	89.925	89.92
⁷⁴ GeO ⁺	89.916	89.92
Zr ⁺	90.905	90.91
AsO ⁺	90.917	90.91
NiSH⁺	90.915	90.91
C ₆ H ₅ N ⁺	91.042	91.06
C₇H₇⁺	91.055	91.06
C ₂ H ₇ N ₂ O ₂ ⁺	91.051	91.06
C ₃ H ₇ O ₃ ⁺	91.039	91.06
H ₃ O(H ₂ O) ₄ ⁺	91.061	91.06
Zr ⁺	93.906	93.94
46TiO ₃ ⁺	93.937	93.94
Na ₂ SO ⁺	93.947	93.94
Al ₃ CH ⁺	93.952	93.94
Ca₂CH₂⁺	93.941	93.94
Ca ₂ N ⁺	93.928	93.94
⁴⁸ TiSO ⁺	93.941	93.94
CuCH ₃ O ⁺	93.948	93.94
⁹⁴ Mo ⁺	93.905	93.94
⁹⁶ Mo ⁺	95.905	95.93
Mg ₂ SO ⁺	95.937	95.93
Si ₃ C ⁺	95.931	95.93
⁴⁸ TiO ₃ ⁺	95.933	95.93
CrCO ₂ ⁺	95.930	95.93

ions	masse exacte	masse mesurée
CuO ₂ H ⁺	95.927	95.93
⁹⁸ Mo ⁺	97.905	97.96
H ₂ SO ₄ ⁺	97.967	97.96
Mg ₂ O ₃ H ₂ ⁺	97.970	97.96
Al ₃ NH ₃ ⁺	97.971	97.96
Ca₂NH₄⁺	97.960	97.96
CoC ₃ H ₃ ⁺	97.957	97.96
NiC ₃ H ₄ ⁺	97.967	97.96
¹⁰⁰ Mo ⁺	99.907	99.94
C ₂ F ₄ ⁺	99.994	99.94
CuC₃H⁺	99.937	99.94
Al ₃ F ⁺	99.943	99.94
Si ₃ NH ₂ ⁺	99.950	99.94
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺	105.045	105.04
C₃H₇O₃N⁺	105.043	105.04
CH ₅ O ₂ N ₄ ⁺	105.041	105.04
C ₂ H ₇ O ₂ N ₃ ⁺	105.054	105.04
C ₄ H ₉ O ₃ ⁺	105.055	105.04
Al₃S⁺	112.917	112.91
MnSCN ⁺	112.913	112.91
⁶⁵ CuO ₃ ⁺	112.913	119.94
FeO ₄ ⁺	119.912	119.94
MgSO ₄ ⁺	119.937	119.94
Si ₂ SO ₂ ⁺	119.916	119.94
CaSO ₃ ⁺	119.919	119.94
C ₇ H ₅ O ₂ N ₂ ⁺	149.035	149.02
C ₅ H ₉ O ₅ ⁺	149.045	149.02
phthalate	149.024	149.02

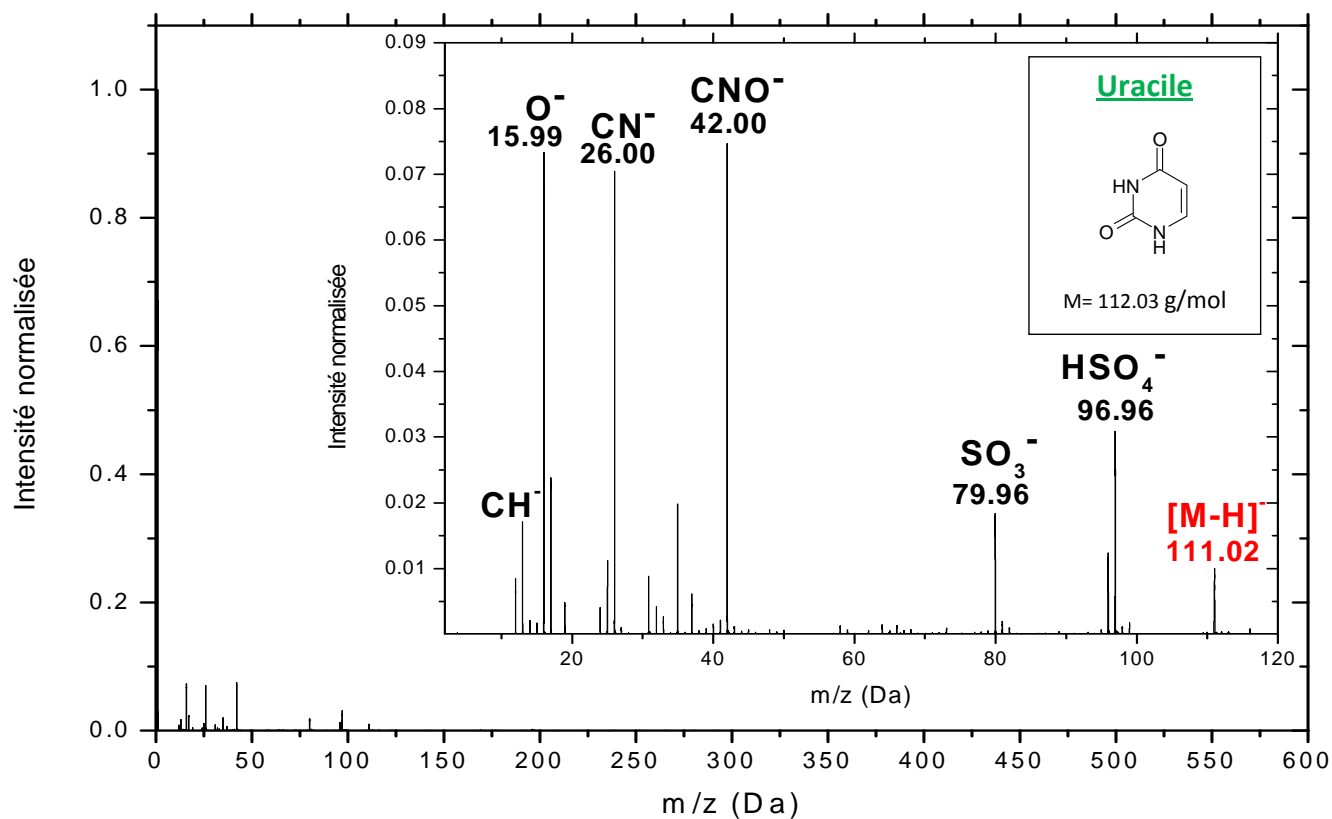
Les spectres de masse d'ions négatifs



355

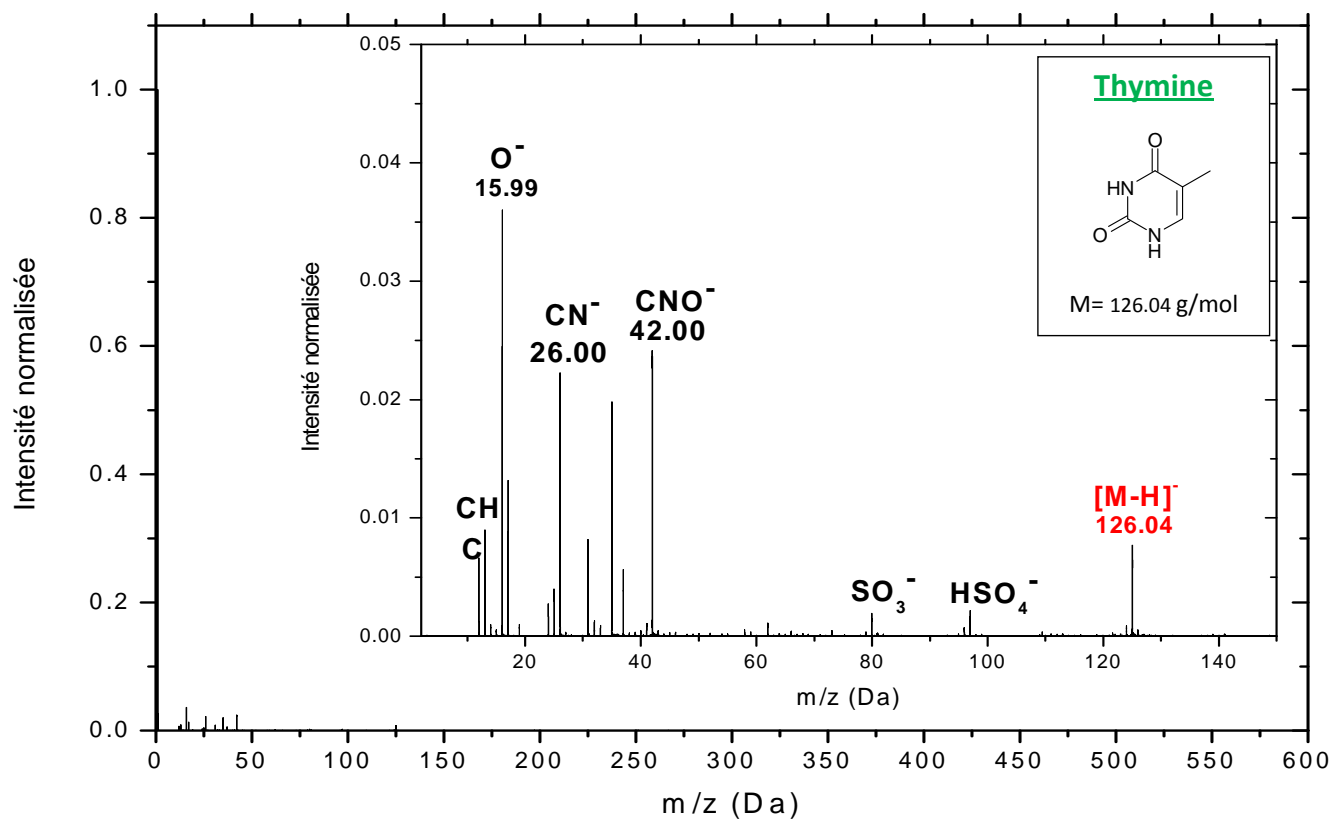
Signatures caractéristiques de la cytosine

Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C ⁻		12.000	12.00
CH ⁻		13.008	13.01
CH ₂ ⁻		14.016	14.01
OH ⁻		15.995	15.99
OH ⁻		17.003	17.00
C ₂ ⁻		24.000	24.00
C ₂ H ⁻		25.008	25.01
CN ⁻		26.003	26.00
CHN ₂ ⁻	[(M-H)-C ₃ H ₃ NO]	41.014	41.01
CNO ⁻	[(M-H)-C ₃ H ₄ N ₃]	41.998	42.00
N ₃ H ⁻	[(M-H)-C ₄ H ₃ O]	43.017	43.01
C ₂ H ₃ O ⁻	[(M-H)-C ₂ HN ₃]	43.018	43.01
CH ₃ N ₂ ⁻	[(M-H)-C ₃ HNO]	43.030	43.01
C ₂ N ₃ ⁻	[(M-H)-C ₂ H ₄ O]	44.025	44.01
C ₂ H ₄ O ⁻	[(M-H)-C ₂ N ₃]	44.026	44.01
C ₃ HN ₂ ⁻	[(M-H)-CH ₂ NO]	65.014	65.01
C ₃ H ₃ N ₂ ⁻	[(M-H)-HCNO]	67.030	67.03
C ₃ H ₄ N ₂ O ⁻	[(M-H)-CN]	84.032	84.01
C ₂ H ₂ N ₃ O ⁻	[(M-H)-C ₂ H ₂]	84.020	84.01
C ₄ H ₂ N ₃ ⁻	[(M-H)-H ₂ O]	92.025	92.02
C ₄ N ₃ O ⁻	[(M-H)-3H]	106.004	106.98
C ₄ H ₄ N ₃ O ⁻	[M-H] ⁻	110.035	110.04



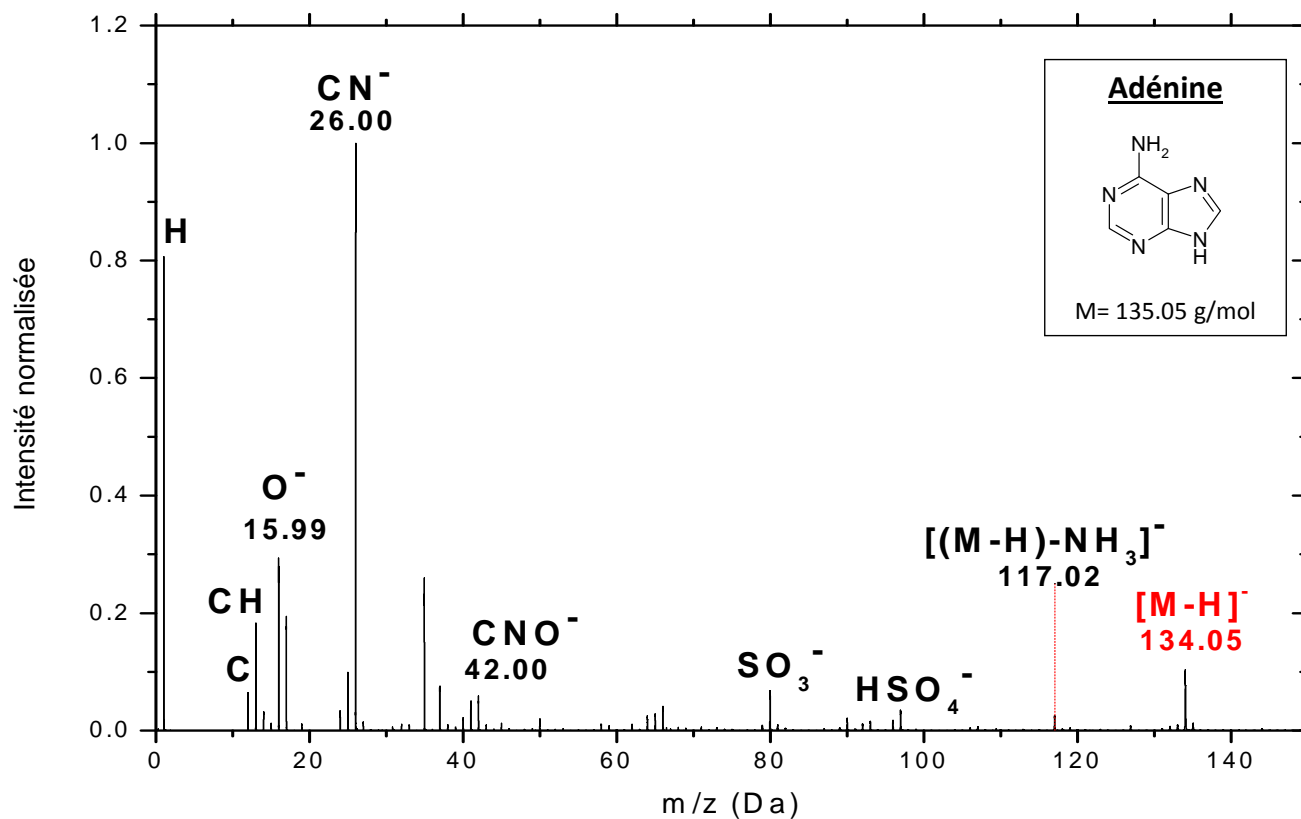
Signatures caractéristiques de l'uracile

ions	Masse exacte	Masse mesurée
C^-	12.000	12.00
CH^-	13.008	13.01
CH_2^-	14.016	14.01
CH_3^-	15.023	15.02
O^-	15.995	15.99
OH^-	17.003	17.00
C_2^-	24.000	24.00
C_2H^-	25.008	25.01
CN^-	26.003	26.00
HCN^-	[(M-H)-C ₂ H ₂ NO ₂]	27.01
C_2HN^-	[(M-H)-C ₂ H ₂ NO ₂]	39.01
CN_2^-	[(M-H)-C ₃ H ₃ O ₂]	40.01
C_2HO^-	[(M-H)-C ₂ H ₂ N ₂ O]	41.01
CNO^-	[(M-H)-C ₃ H ₃ NO]	42.00
CO_2^-	[(M-H)-C ₃ H ₃ N ₂]	44.01
CHO_2^-	[(M-H)-C ₃ H ₂ N ₂]	44.99
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^-$	[(M-H)-HCNO]	68.01
$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2^-$	[M-H]-	111.02



Signatures caractéristiques de la thymine

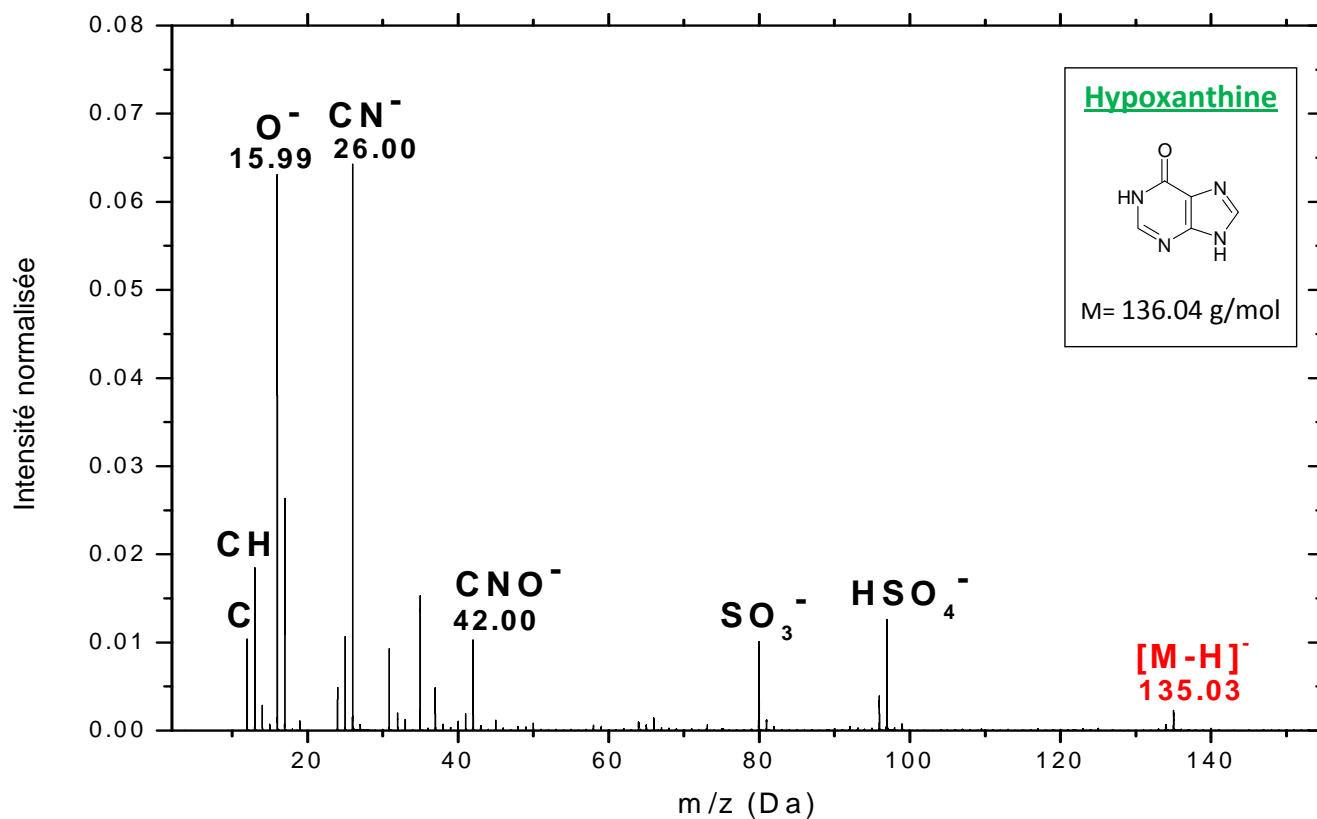
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.01
O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
C ₂	24.000	24.00
C ₂ H	25.008	25.01
CN	26.003	26.00
HCN	[(M-H)-C ₂ H ₂ NO ₂]	27.011
CN ₂	[(M-H)-C ₄ H ₅ O ₂]	40.006
CHN ₂	[(M-H)-C ₄ H ₄ O ₂]	41.014
CNO	[(M-H)-C ₄ H ₅ NO]	41.998
C ₃ N	[(M-H)-C ₂ H ₅ NO ₂]	50.003
C ₃ H ₂ N	[(M-H)-C ₂ H ₃ NO ₂]	52.019
C ₃ ON	[(M-H)-C ₂ H ₅ ON]	65.998
C ₅ H ₄ N ₂ O ₂	[(M-H)-H]	124.027
C₅H₅N₂O₂	[M-H]	125.035
C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	[M] ⁻	126.043



361

Signatures caractéristiques de l'adénine

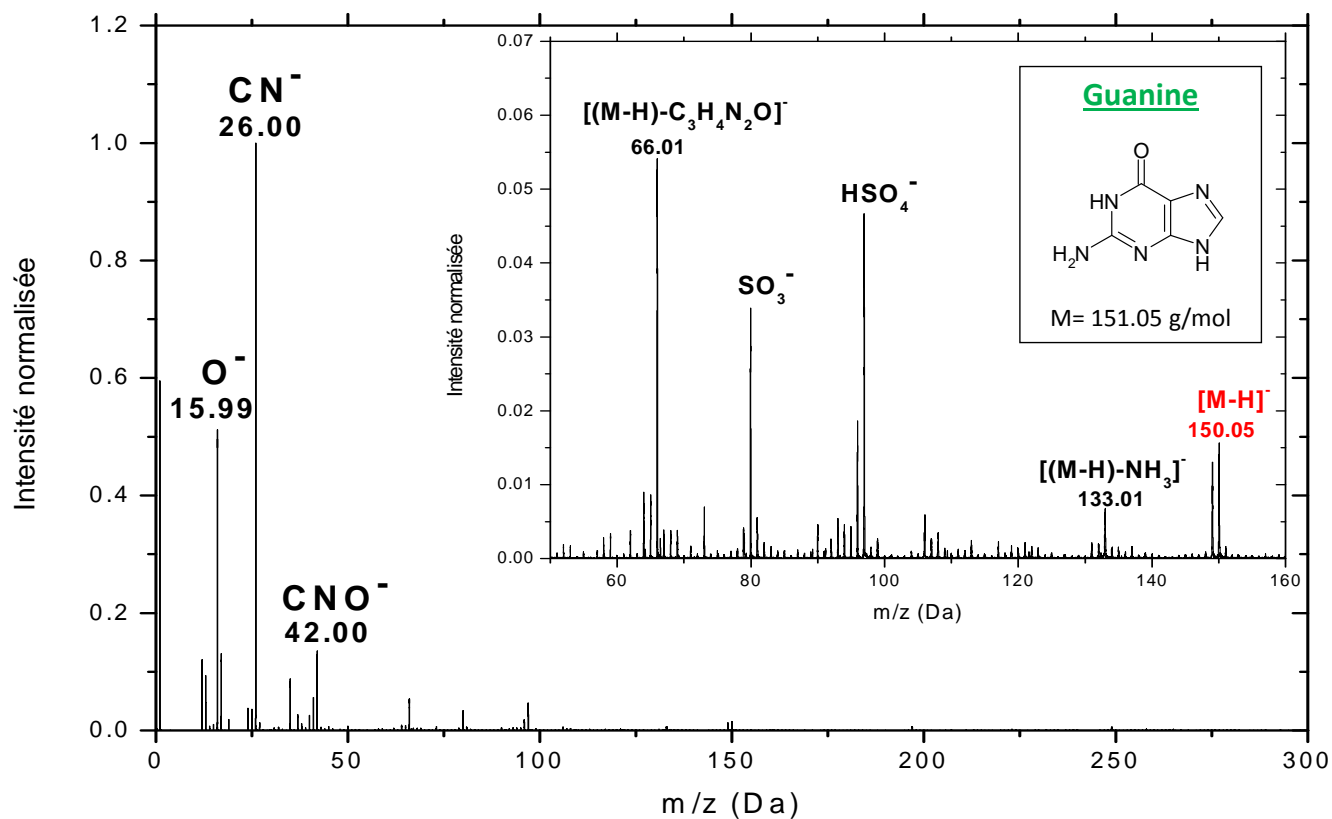
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
CH ₂		14.016	14.01
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN	[(M-H)-C ₄ H ₄ N ₄]	26.003	26.00
HCN	[(M-H)-C ₄ H ₃ N ₄]	27.011	27.01
C ₄ H ₃ N	[(M-H)-CH ₂ N ₄]	65.027	65.01
C ₃ HN ₂	[(M-H)-C ₂ H ₃ N ₃]	65.014	65.01
C ₄ H ₄ N	[(M-H)-CN ₄]	66.034	66.01
C ₃ H ₂ N ₂	[(M-H)-C ₂ H ₂ N ₃]	66.022	66.01
C ₂ N ₃	[(M-H)-C ₃ H ₄ N ₂]	66.009	66.01
C ₄ N ₃	[(M-H)-NH ₃ -HCN]	90.009	90.01
C ₄ H ₂ N ₄	[(M-H)-CH ₂ N ₂]	92.025	92.03
C ₄ H ₃ N ₃	[(M-H)-HCN]	107.036	107.01
C ₅ HN ₄	[(M-H)-NH ₃]	117.020	117.02
C ₅ HN ₅	[(M-H)-3H]	131.023	131.02
C ₅ H ₂ N ₅	[(M-H)-2H]	132.031	132.02
C ₅ H ₃ N ₄	[(M-H)-H]	133.039	133.04
C₅H₄N₄	[M-H]	134.047	134.05



363

Signatures caractéristiques de l'hypoxanthine

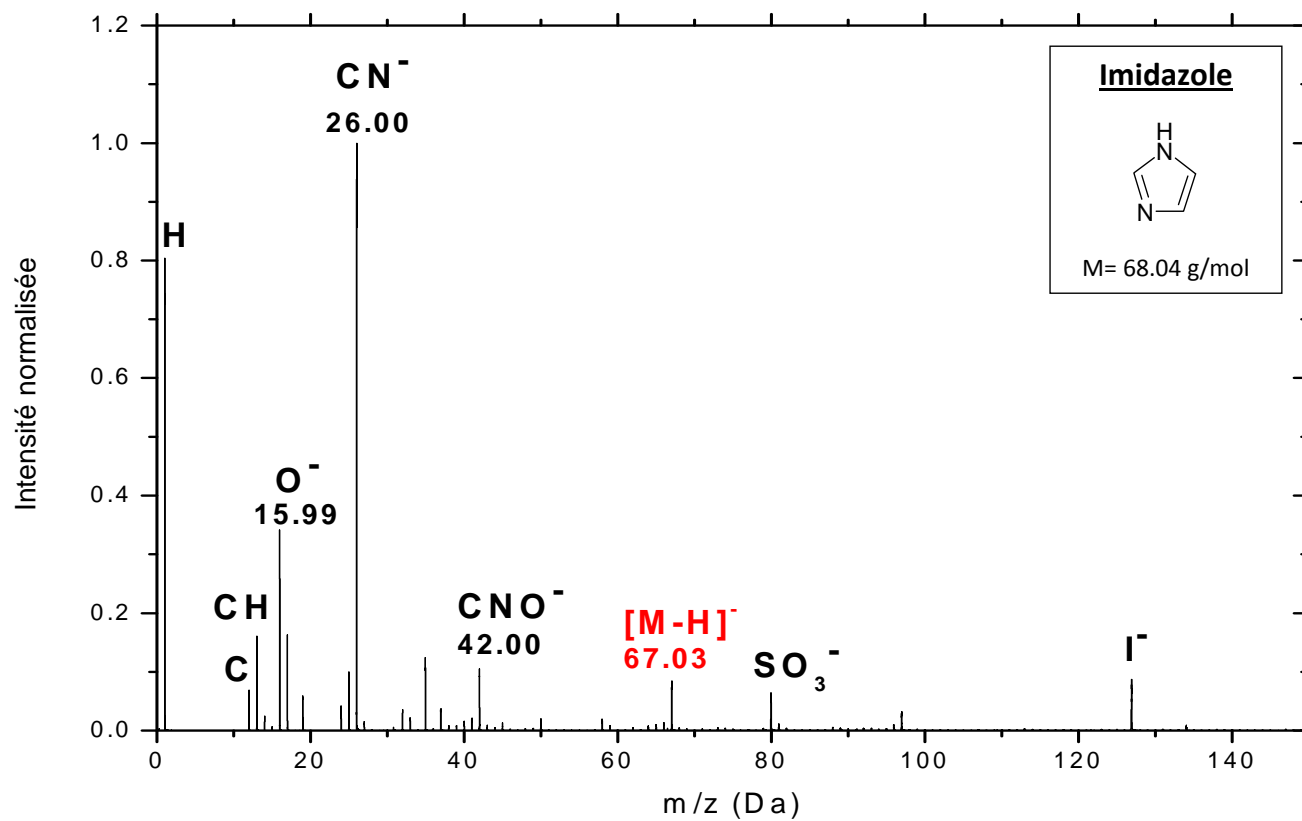
ions		masse exacte	masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
CH ₂		14.016	14.01
O		15.995	15.99
OH		17.003	17.00
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN		26.003	26.00
CHN ₃	[(M-H)-C ₄ H ₂ NO]	55.017	55.01
N ₃ OH	[(M-H)-C ₅ H ₂ N]	59.012	59.01
C ₃ N ₂	[(M-H)-C ₂ H ₄ N ₂ O]	64.006	64.01
C ₃ HN ₂	[(M-H)-C ₂ H ₃ N ₂ O]	65.014	65.01
C ₃ OH	[(M-H)-C ₂ H ₃ N ₄]	65.998	66.00
C ₃ H ₂ N ₂	[(M-H)-C ₂ HNO]	66.022	66.00
C ₃ H ₃ N ₂	[(M-H)-C ₂ NO]	67.030	67.03
C ₄ N ₃	[(M-H)-CH ₄ NO]	90.009	90.00
C ₄ H ₂ N ₃	[(M-H)-CH ₃ NO]	92.025	92.03
C ₄ HN ₃ O	[(M-H)-CH ₂ N]	107.012	107.00
C ₄ H ₂ N ₃ O	[(M-H)-HCN]	108.020	108.00
C ₅ HN ₄	[(M-H)-H ₂ O]	117.020	117.02
C ₄ N ₄ O	[(M-H)-CH ₃]	120.007	120.01
C ₄ H ₃ N ₄ O	[(M-H)-C]	123.031	122.98
C ₅ H ₂ N ₃ O	[(M-H)-H]	134.023	134.02
C₅H₃N₄O	[M-H]-	135.031	135.03



365

Signatures caractéristiques de la guanine

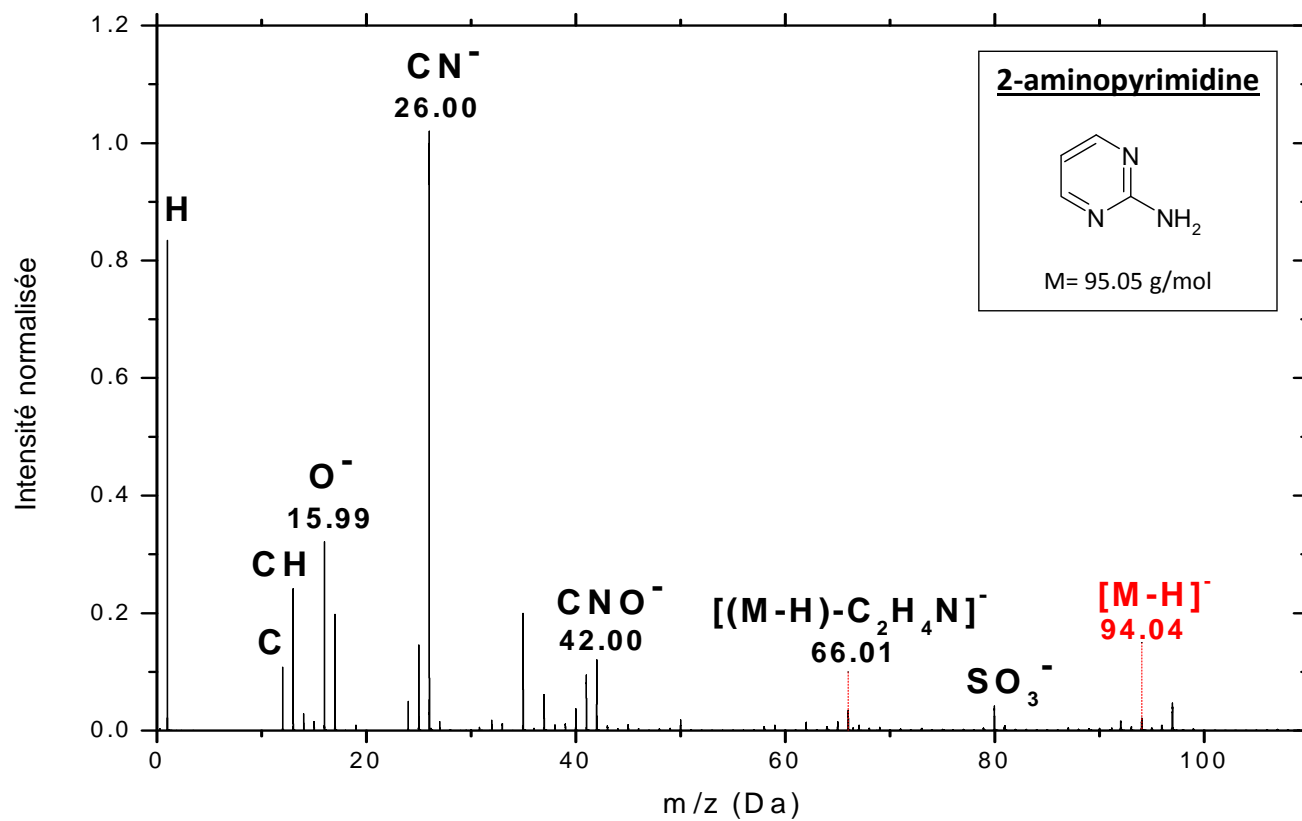
	Ions	masse exacte	masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
O		15.995	15.99
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.00
CN	$[(M-H)-C_4H_4N_4O]$	26.003	26.00
CN ₂	$[(M-H)-C_4H_4N_3O]$	40.006	40.00
CHN ₂	$[(M-H)-C_4H_3N_3O]$	41.014	41.01
CNO	$[(M-H)-C_4H_4N_4O]$	41.998	42.00
C ₃ N ₂	$[(M-H)-C_2H_4N_3O]$	64.006	64.00
C ₃ HN ₂	$[(M-H)-C_2H_3N_3O]$	65.014	65.01
C ₂ N ₃	$[(M-H)-C_3H_4N_2O]$	66.01	66.01
C ₄ N ₃	$[(M-H)-CH_4N_2O]$	90.009	90.01
C ₄ H ₂ N ₃	$[(M-H)-CH_2N_2O]$	92.025	92.01
C ₄ H ₃ N ₃	$[(M-H)-CHN_2O]$	93.033	93.03
C ₄ H ₄ N ₃	$[(M-H)-CN_2O]$	94.041	94.01
C ₃ H ₂ N ₄	$[(M-H)-C_2H_2NO]$	106.028	106.02
C ₄ H ₃ N ₄	$[(M-H)-HCNO]$	107.036	107.03
C ₄ H ₄ N ₄	$[(M-H)-CNO]$	108.044	108.01
C ₄ H ₂ N ₃ O	$[(M-H)-CH_3NO]$	108.020	108.01
C ₅ HN ₄	$[(M-H)-H_3NO]$	117.020	117.01
C ₄ HN ₄ O	$[(M-H)-CH_3N]$	121.015	121.01
C ₅ HN ₄ O	$[(M-H)-NH_3]$	133.015	133.01
C ₅ H ₃ N ₅ O	$[(M-H)-H]$	149.034	149.04
C₅H₄N₅O	$[M-H]$	150.042	150.05



367

Signatures caractéristiques de l'imidazole

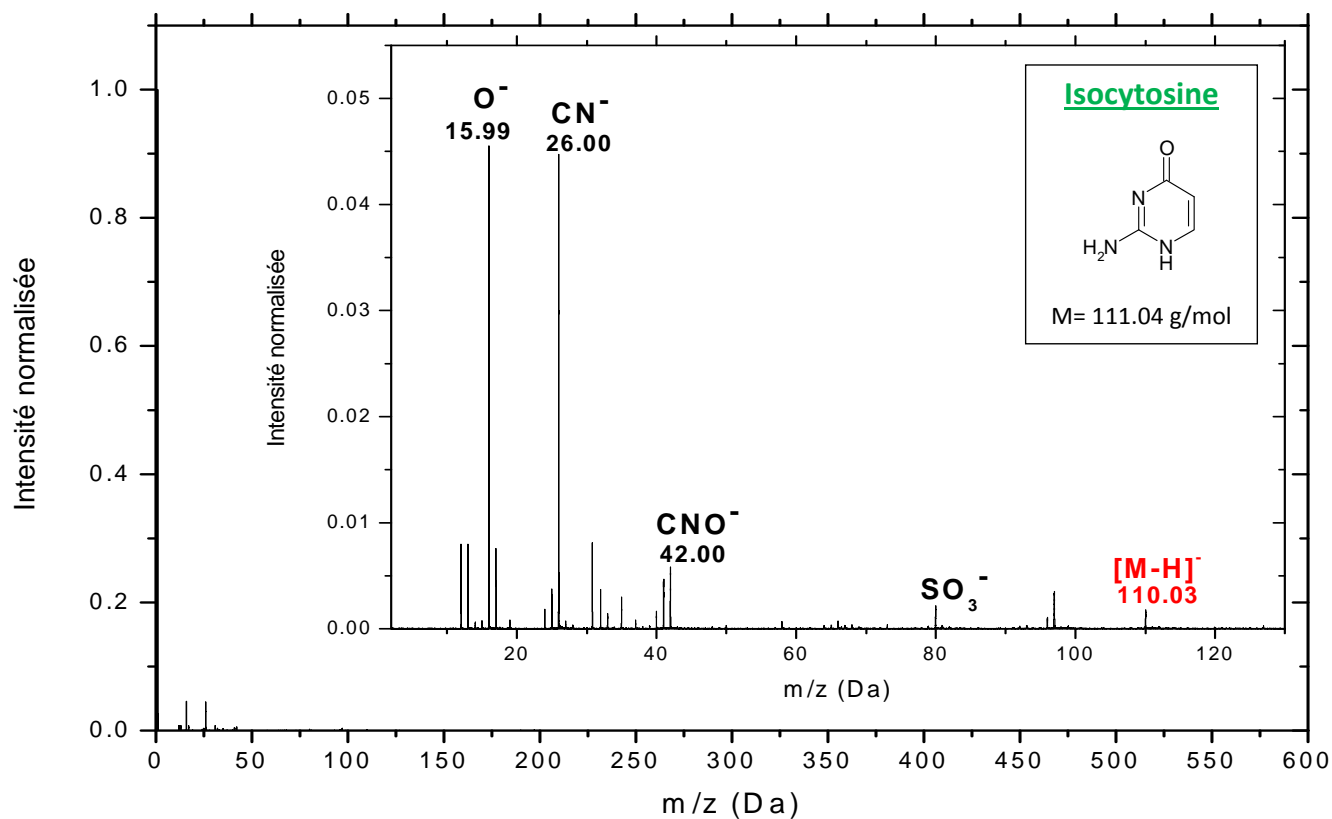
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
CH ₂		14.016	14.01
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN		26.003	26.00
HCN		27.011	27.00
C ₃ HN ₂	[(M-H)-2H]	65.014	65.01
C ₃ H ₂ N ₂		66.022	66.00
C₃H₃N₂	[M-H]	67.030	67.03



369

Signatures caractéristiques de la 2-aminopyrimidine

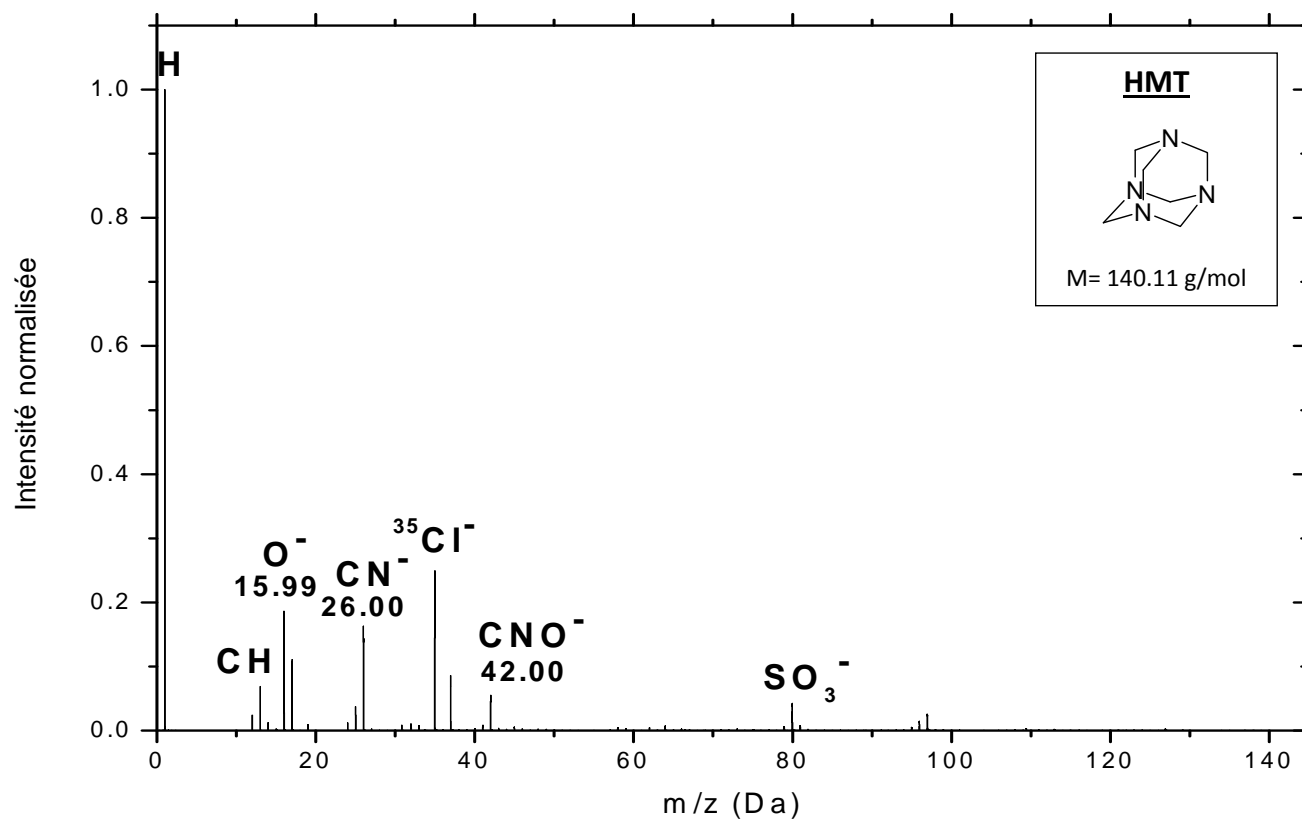
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
CH ₂		14.016	14.01
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN	[(M-H)-C ₃ H ₄ N ₂]	26.003	26.00
HCN	[(M-H)-C ₃ H ₃ N ₂]	27.011	27.00
C ₂ N ₃	[(M-H)-C ₂ H ₄ N]	66.009	66.01
C ₄ H ₂ N ₃	[(M-H)-2H]	92.025	92.02
C₄H₄N₃	[M-H]	94.041	94.04



371

Signatures caractéristiques de l'isocytosine

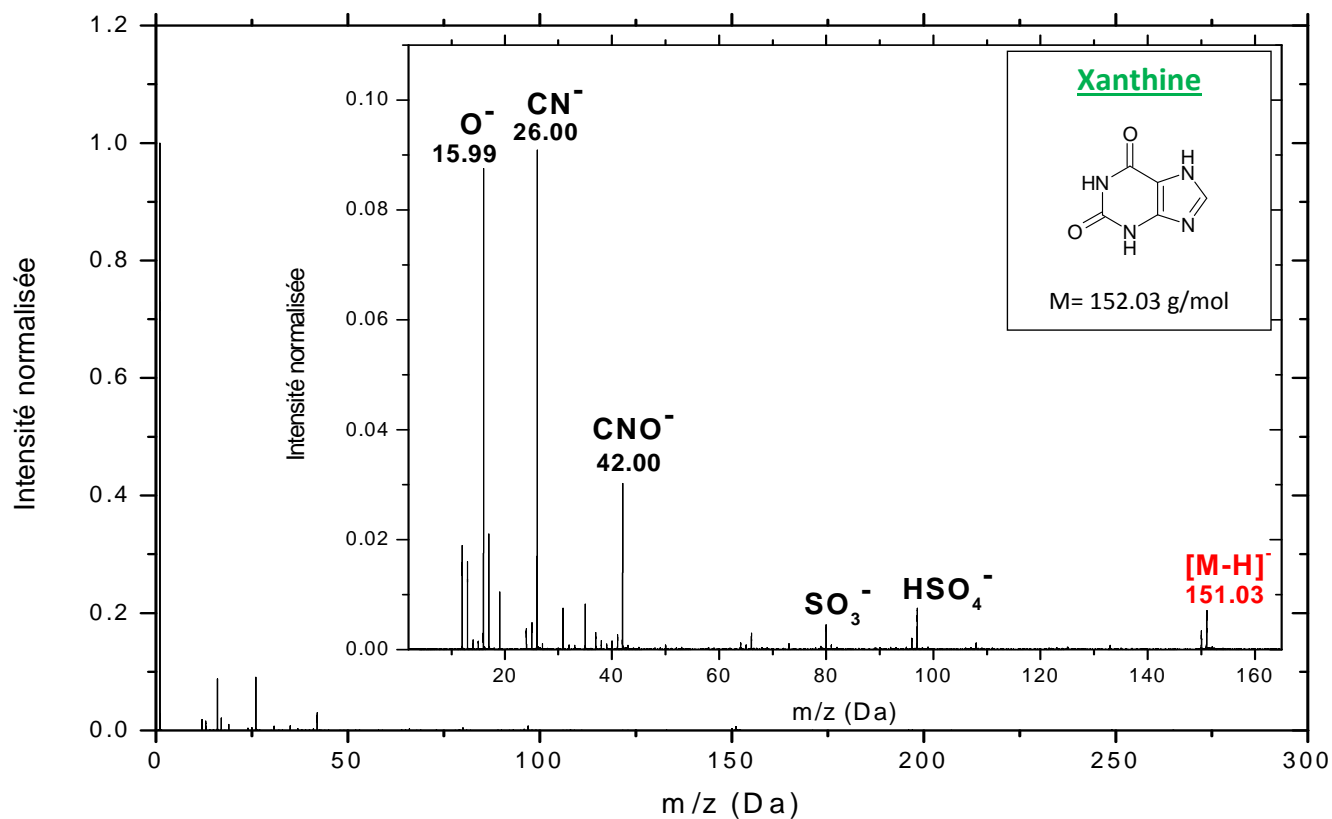
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
CH ₂		14.016	14.02
CH ₃		15.023	15.01
O		15.995	16.00
OH		17.003	17.00
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN		26.003	26.00
CN		27.011	27.00
HCN	[(M-H)-C ₃ H ₃ N ₂ O]	40.006	40.01
CN ₂	[(M-H)-CH ₄ NO]	41.014	41.01
CHN ₂	[(M-H)-CH ₃ NO]	41.998	42.00
C ₃ N	[(M-H)-CH ₄ N ₂ O]	50.003	50.01
C ₃ HN ₂	[(M-H)-CH ₃ NO]	65.014	65.02
C ₃ ON	[(M-H)-CH ₄ N ₂ O]	65.998	66.00
C ₃ H ₃ N ₂	[(M-H)-HCNO]	67.030	67.02
C ₃ H ₂ NO	[(M-H)-CH ₂ N ₂]	68.014	68.01
C ₄ H ₂ N ₃	[(M-H)-H ₂ O]	92.025	92.03
C ₄ H ₃ N ₃	[(M-H)-OH]	93.033	93.04
C₄H₄N₃O	[M-H]	110.035	110.03



373

Signatures caractéristiques du HMT

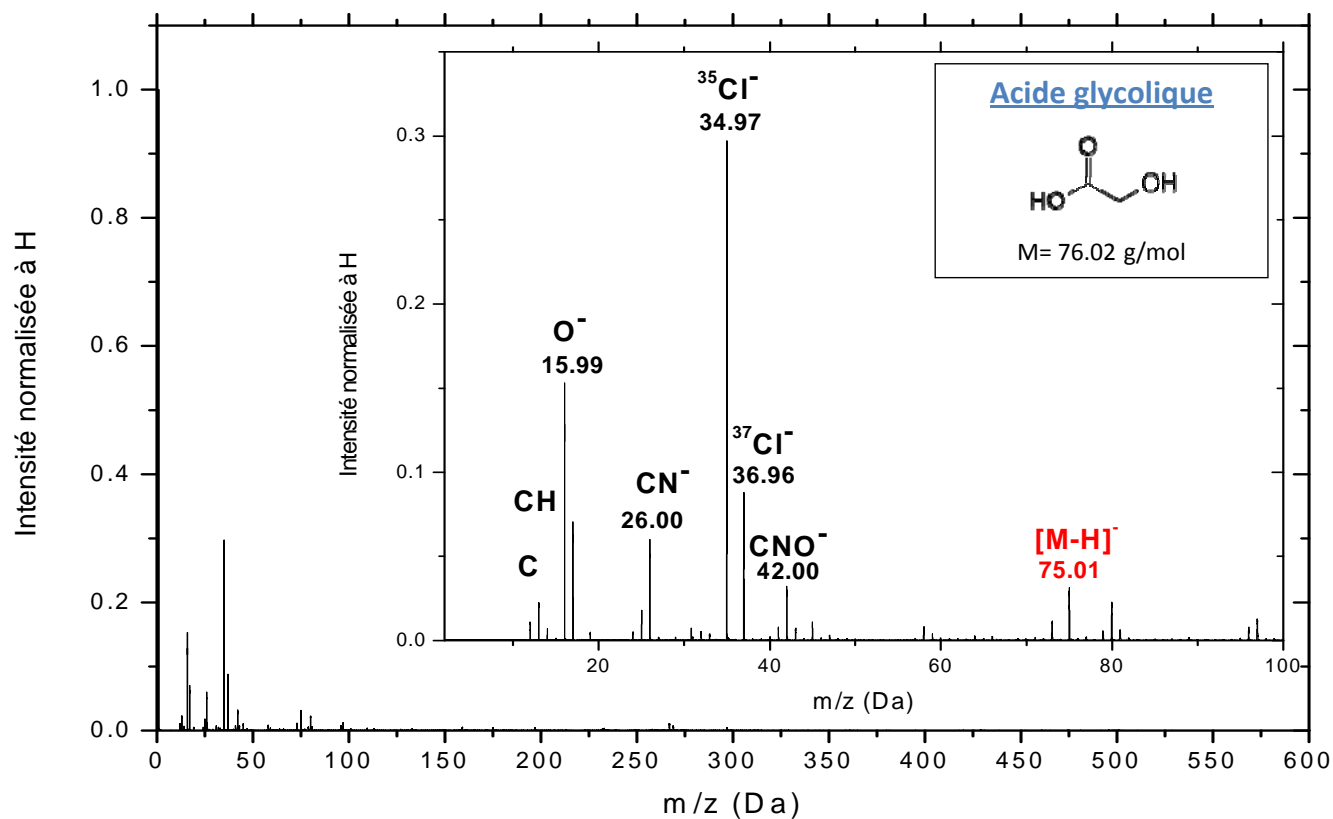
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
C ₂	24.000	24.00
C ₂ H	25.008	25.01
CN	26.003	26.00
N ₄ H ₂	58.028	58.02



375

Signatures caractéristiques de la xanthine

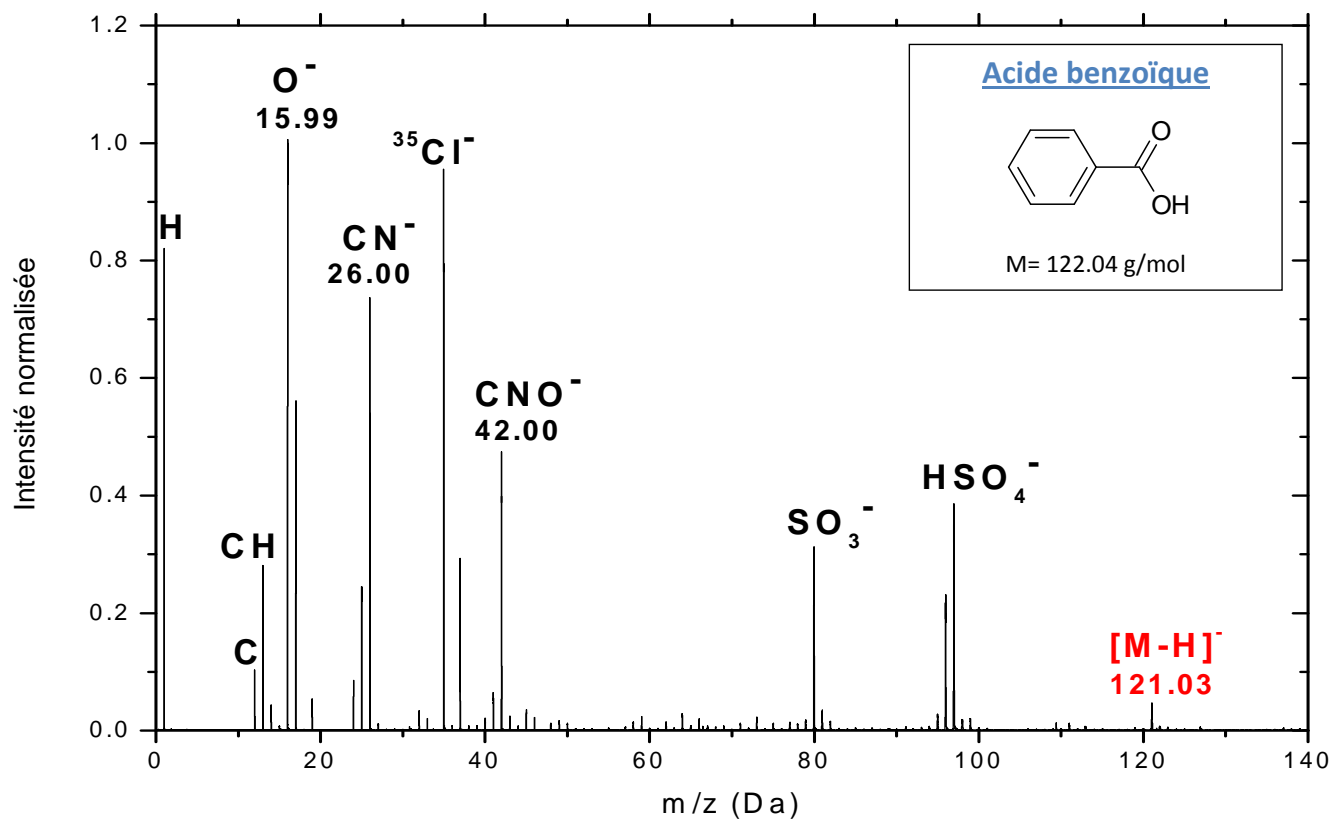
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
O		15.995	15.99
OH		17.003	17.00
C ₂		24.000	24.00
C ₂ H		25.008	25.01
CN		26.003	26.00
HCN		27.011	27.00
CNO		41.998	42.00
C ₃ N ₂	[(M-H)-CH ₄ O ₂ N ₂]	64.006	64.00
C ₃ H ₂ N ₂	[(M-H)-CH ₂ O ₂ N ₂]	66.022	66.00
C ₃ ON	[(M-H)-CH ₄ N ₃ O ₂]	65.998	66.00
C ₄ H ₂ N ₄	[(M-H)-CH ₂ O ₂]	106.028	106.03
C ₄ H ₂ N ₃ O	[(M-H)-HCNO]	108.020	108.02
C ₄ H ₃ N ₃ O ₂	[(M-H)-CN]	125.023	125.03
C ₅ HN ₄ O	[(M-H)-H ₂ O]	133.015	133.01
C ₅ H ₂ N ₄ O ₂	[(M-H)-H]	150.018	150.02
C₅H₃N₄O₂	[M-H]	151.026	151.03



377

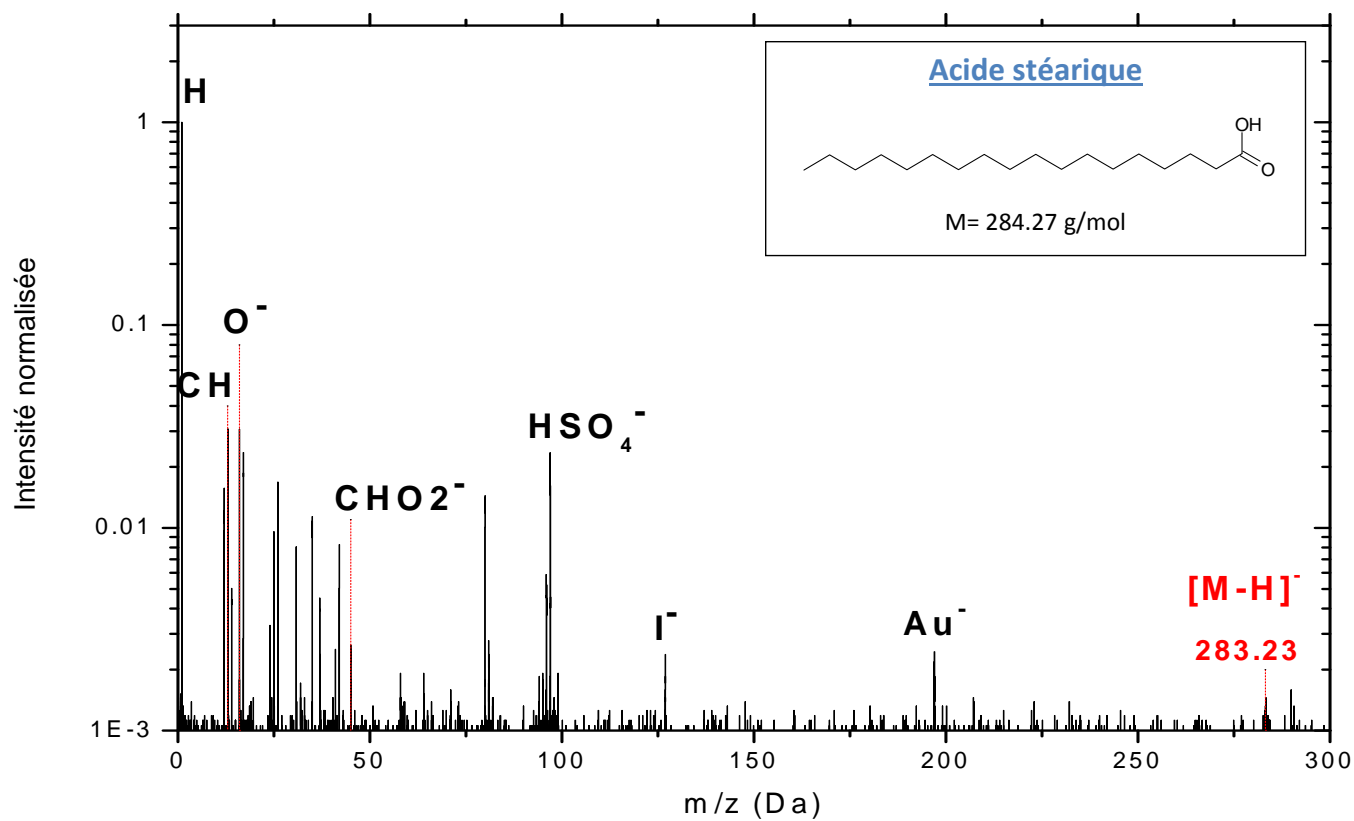
Signatures caractéristiques de l'acide glycolique

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.00	12.00
CH	13.01	13.01
O	15.99	16.00
OH	17.00	17.00
CHO	[M-H]-CH ₂ O ₂	29.00
C ₂ HO ₂	[M-H]-H ₂ CO	45.00
C ₂ HO ₃	[M-H]-2H	72.99
C₂H₃O₃	[M-H]	75.01
C ₃ H ₅ O ₃	[M+CH]	89.02



Signatures caractéristiques de l'acide benzoïque

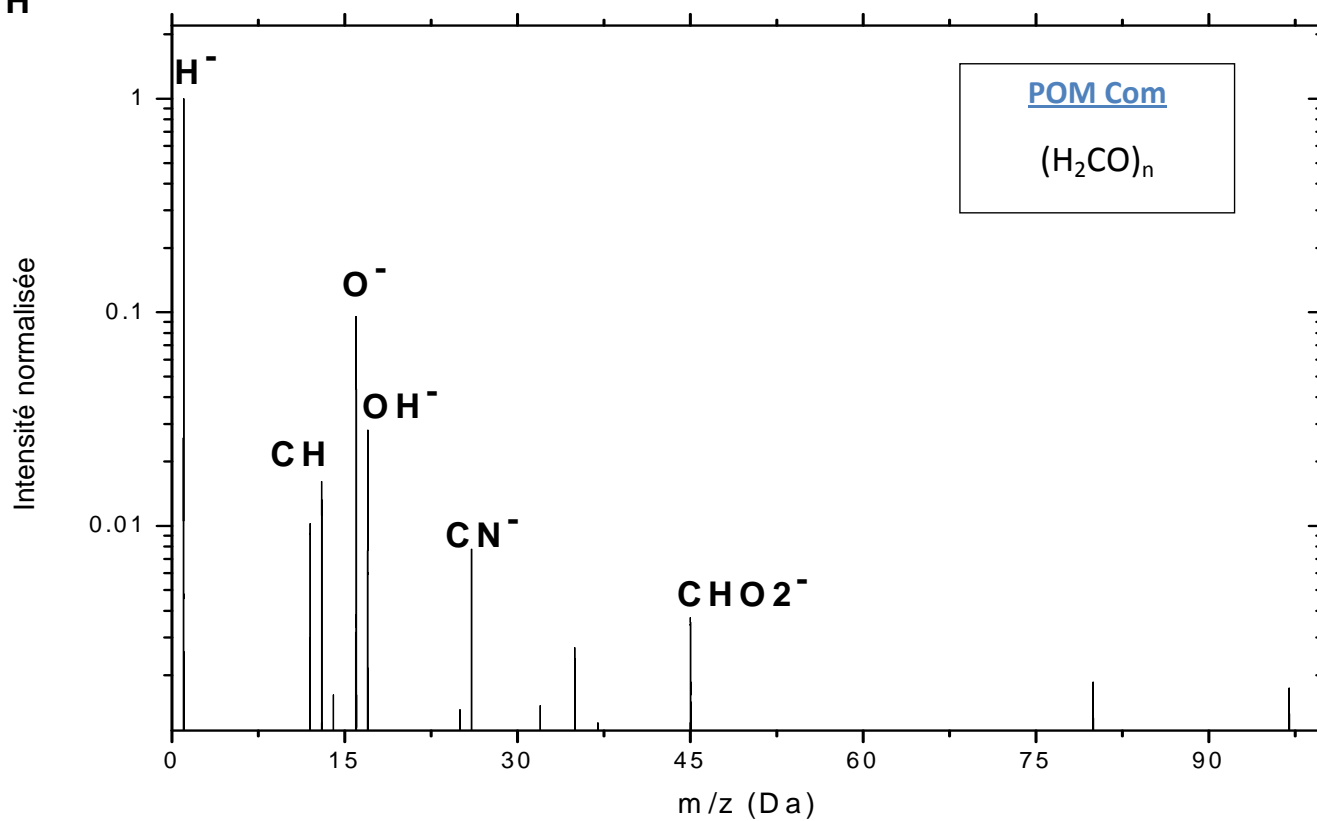
Ions		Masse exacte	Masse mesurée
C		12.000	12.00
CH		13.008	13.01
O		15.995	15.99
OH		17.003	17.00
H ₃ CO	[M-H]-C ₆ H ₂ O	31.018	31.02
HO ₂		32.998	32.98
H ₂ O ₃		50.000	50.01
C ₄ HO	[M-H]-C ₃ H ₄ O	65.003	65.01
C ₄ H ₂ O	[M-H]-C ₃ H ₃ O	66.011	66.01
C ₄ H ₂ O	[M-H]-C ₃ HO	68.026	68.01
C ₆ H ₅	[M-H]-CO ₂	77.039	77.03
C₇H₅O₂	[M-H]	121.029	121.03
C ₇ H ₅ O ₃	[M-H]+O	137.024	137.02



381

Signatures caractéristiques de l'acide stéarique

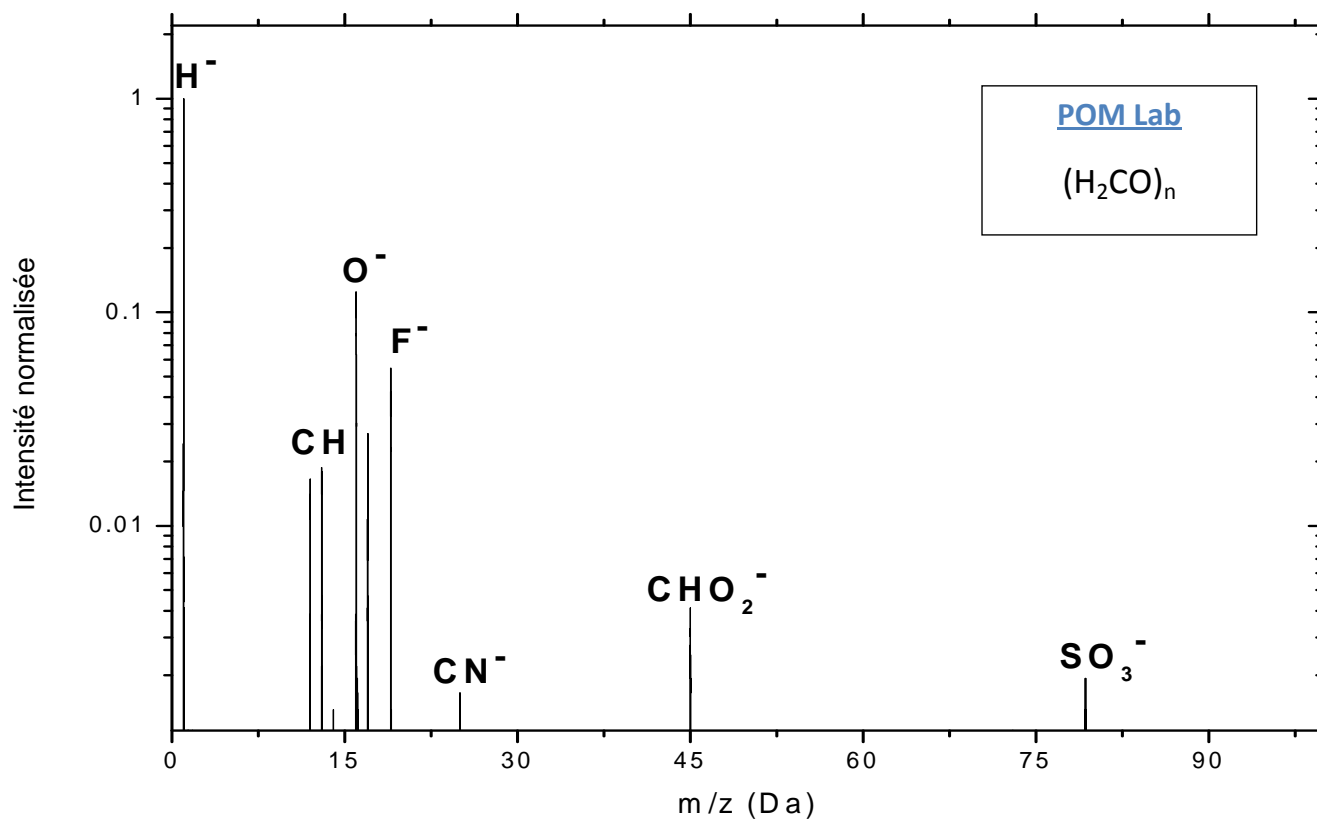
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H	1.008	1.01
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.02
O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
C ₂	24.000	24.00
C ₂ H	25.008	25.01
C ₂ HO	41.003	41.01
CHO ₂	44.998	45.00
C ₂ H ₂ O ₂	58.005	58.00
C ₂ H ₃ O ₂	59.013	59.01
C ₄	63.980	63.97
C ₃ H ₃ O ₂	71.013	71.02
C₁₈H₃₅O₂	283.264	283.23
[M-H]		

H

383

Signatures caractéristiques de POM Com

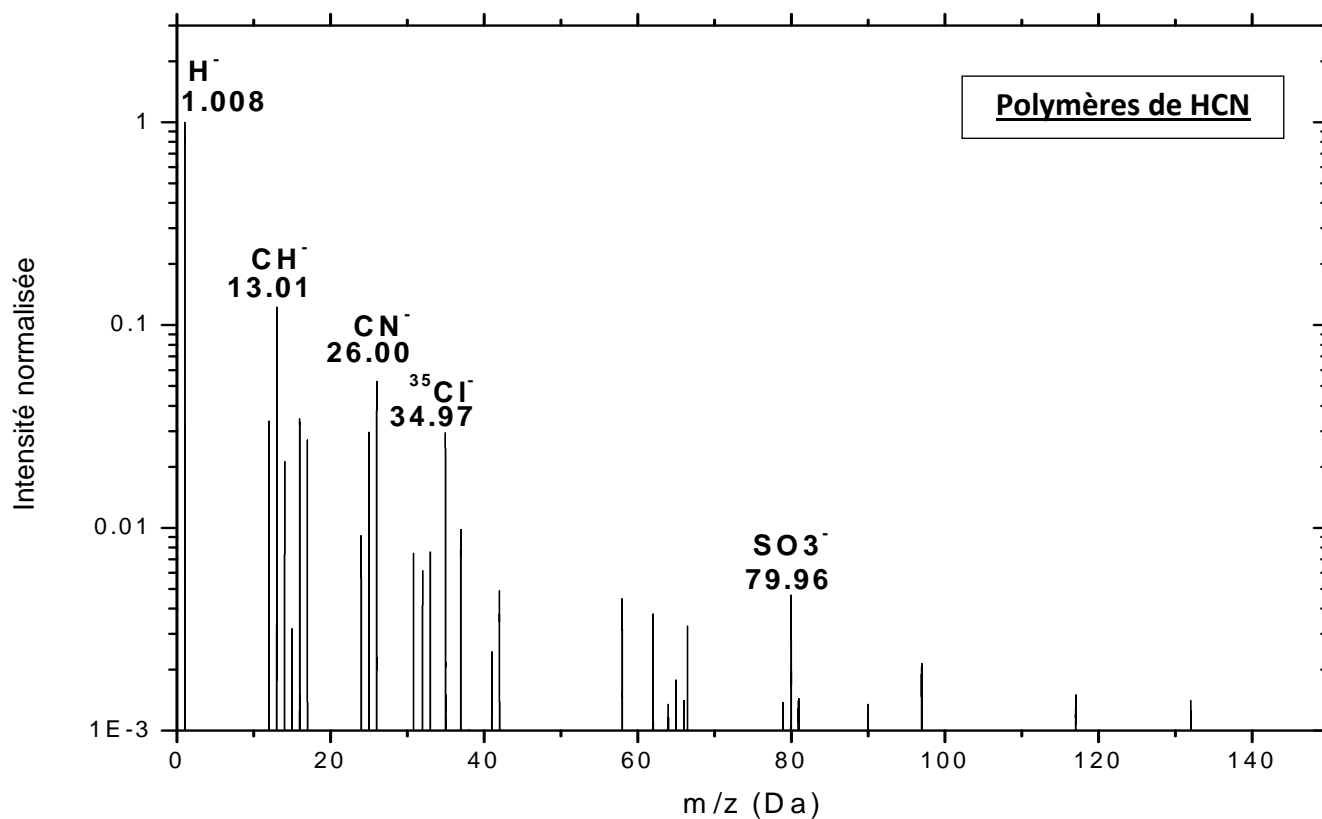
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.02
O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
CHO ₂	44.998	45.00



385

Signatures caractéristiques de POM Lab

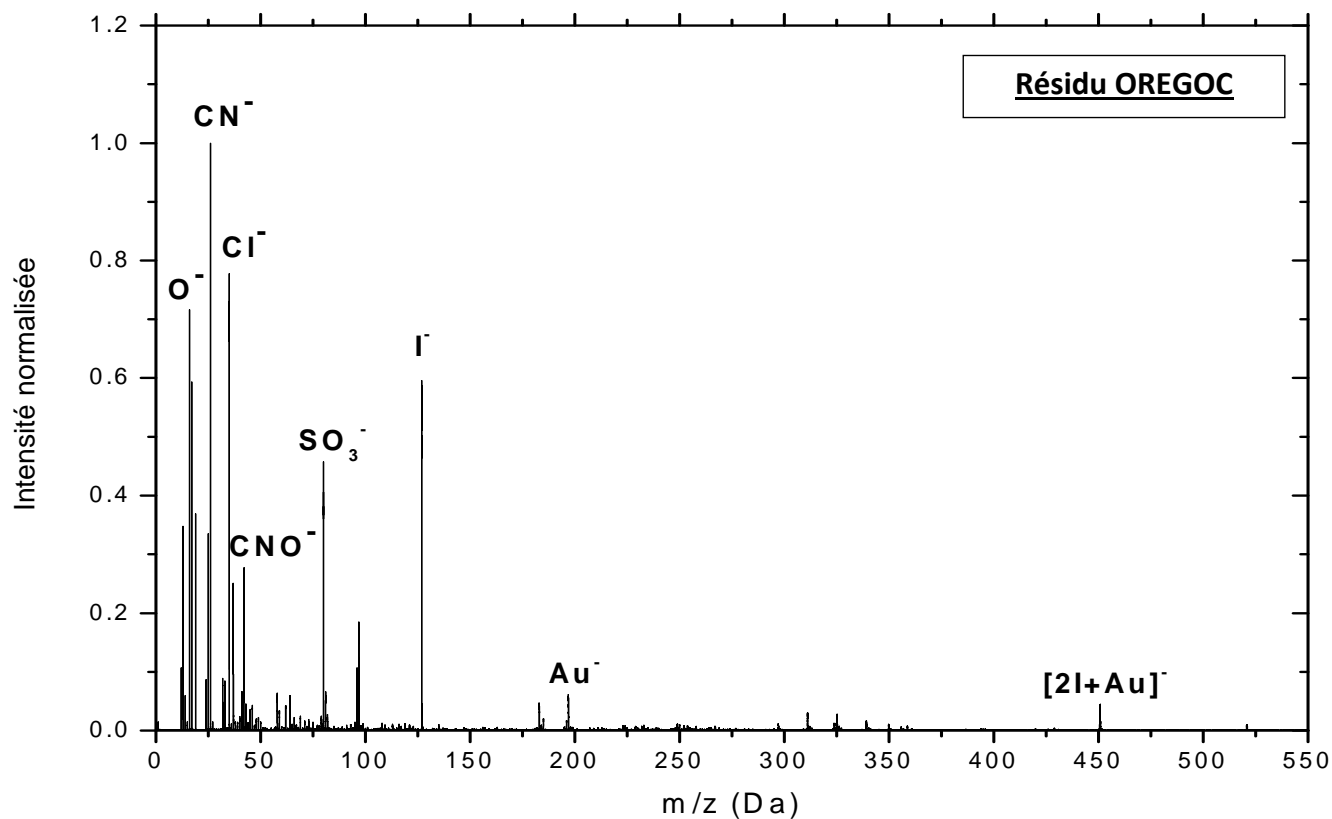
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.02
O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
CHO ₂	44.998	45.00



Signatures caractéristiques des polymères de HCN

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H	1.008	1.01
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.01
N	14.003	14.01
CH ₃	15.023	15.01
NH ₂	15.011	15.01
O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
NH ₃	17.027	17.00
F	18.998	19.00
C ₂ H	24.000	24.00
C ₂ H	25.008	25.01
CN	26.003	26.00
C ₂ H ₂	26.016	26.00
S	31.972	31.97
SH	32.980	32.98
Cl	34.969	34.97
C ₃ H ₃	39.023	39.01
C ₂ HN	39.011	39.01
C ₂ H ₂ N	40.019	40.00
C ₂ O	39.995	40.00
C ₂ H ₂ N	40.019	40.03
C ₃ H ₄	40.031	40.03
C ₂ H ₃ N	41.027	41.01
C ₃ H ₅	41.039	41.01
C ₂ HO	41.003	41.01

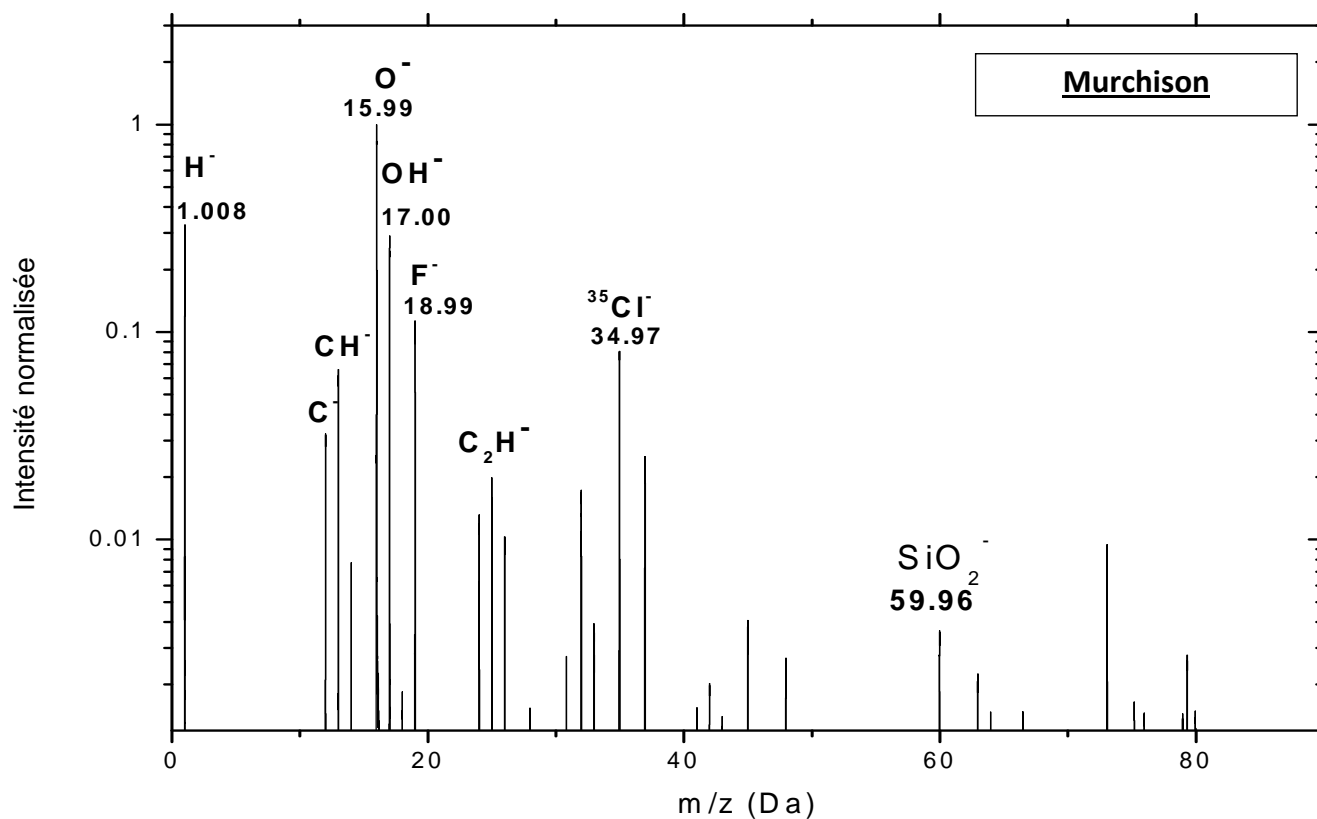
Ions	Masse exacte	Masse mesurée
CNO	41.998	42.00
CHO ₂	44.998	45.00
C ₄ H	49.008	49.01
C ₄ H ₂	50.016	50.00
H ₂ O ₃	50.000	50.00
C ₃ HN	51.011	51.02
C ₄ H ₃	51.023	51.02
C ₂ HS	56.980	56.98
C ₂ H ₂ S	57.988	57.98
NO ₃	61.988	61.99
NOS	61.970	61.99
C ₃ N ₂ H	65.014	65.01
C ₃ N ₂ H ₂	66.022	66.01
C ₄ H ₂ O	66.011	66.01
C ₃ ON	65.998	66.01
C ₄ N ₃	90.009	90.01
C ₄ HN ₃	91.017	91.15
C ₄ H ₂ N ₃	92.025	92.04
C ₇ H ₃ ON	117.021	117.02
C ₅ HN ₄	117.020	117.02
C ₄ H ₅ O ₄	117.019	117.02
C ₅ H ₂ N ₅	132.031	132.03
C ₇ H ₄ ON ₂	132.032	132.03
C ₄ H ₆ O ₄ N	132.030	132.03
C ₆ H ₄ N ₄	132.044	132.03
C ₉ H ₅ O ₂ N	159.032	159.03
C ₆ H ₇ O ₅	159.029	159.03



Signatures caractéristiques du résidu synthétisé avec OREGOC

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.02
NH	15.011	15.01
CH ₃	15.023	15.02
¹⁶ O	15.995	15.99
OH	17.003	17.00
¹⁸ O	17.999	18.00
F	18.998	19.00
C ₂	24.000	24.00
C ₂ H	25.008	25.01
CN	26.003	26.00
S	31.977	31.97
SH	32.985	32.98
C ₂ O	39.995	40.01
C ₂ HN	41.003	41.01
CNO	41.998	42.00
HCNO	43.006	43.01
CH ₂ ON	44.014	44.01
CHO ₂	44.998	45.00
NO ₂	45.993	45.99
HNO ₂	57.993	57.98
HN ₃ O	59.012	59.01
C ₂ H ₃ O ₂	59.013	59.01
SO ₂	63.967	63.96
H ₂ SO ₂	64.975	65.00
C ₄ HO	65.003	65.00

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₄ H ₂ O	66.011	66.01
C ₃ HO ₂	68.998	69.00
C ₃ H ₃ O ₃	87.008	87.01
	0.000	108.00
	0.000	116.00
C ₃ H ₃ NO ₄	117.006	117.00
C ₃ H ₃ NO ₅	118.998	118.99
C ₆ H ₃ NO ₂	121.016	121.02
	0.000	122.97
	0.000	134.98
	0.000	184.97
	0.000	349.85
2I+Au	450.776	450.76
I+2Au	520.839	521.00
3Au	590.902	591.00



391

Signatures caractéristiques de l'échantillon de la météorite de Murchison

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
H	1.008	1.01
D	2.014	2.01
H ₂	2.016	2.01
B	11.009	11.01
C	12.000	12.00
CH	13.008	13.01
CH ₂	14.016	14.01
¹⁶ O	15.995	15.99
¹⁶ OH	17.003	17.00
¹⁸ O	17.999	18.00
¹⁹ F	18.998	19.00
C ₂ H	25.008	25.01
CN	26.003	26.00
HCN	27.011	27.00
²⁸ Si	27.977	27.98
²⁸ SiH	28.985	28.98
³⁰ Si	29.974	29.98
²⁹ SiH	29.984	29.98
³¹ P	30.974	30.97
CH ₃ O	31.018	31.02
S	31.972	31.98
PH	31.982	31.98
³² S	32.980	32.98
³⁴ S	33.968	33.97
³⁵ Cl	34.969	34.97
C ₃	36.000	36.00
³⁷ Cl	36.966	36.96

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₂ N	38.003	38.01
C ₂ NH	39.011	39.02
C ₂ O	39.995	39.99
C ₂ HO	41.003	41.00
SiCH ₂	41.993	42.00
CNO	41.998	42.00
C ₂ F	42.998	42.99
CHNO	43.006	42.99
PCH	43.982	43.98
PCH ₂	44.989	44.99
CHO ₂	44.998	44.99
NO ₂	45.993	45.99
PO	46.969	46.97
³⁵ ClC	46.969	46.97
SO	47.967	47.97
O ₃ H	48.993	49.00
CIO	50.964	50.96
³⁷ CIO	52.961	52.96
C ₂ S	55.972	55.97
CNO ₂	57.993	57.99
²⁸ SiO ₂	59.967	59.96
HSiO ₂	60.975	60.97
NOS	61.970	61.97
PO ₂	62.964	62.96
SO ₂	63.962	63.96
⁶⁵ Cu	64.928	64.99
⁶⁴ NiH	64.936	64.99

392

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
ZnH	64.937	64.99
⁵³ CrC	64.941	64.99
⁶⁵ S ₂	64.944	64.99
SO ₂ H	64.970	64.99
PNO ₂	64.967	64.99
S ₂ H	64.955	64.99
C ₅ H ₅	65.039	64.99
C ₄ NH ₃	65.027	64.99
C ₃ N ₂ H-	65.014	64.99
C ₃ ON	65.998	66.00
ZnH ?	66.934	66.93
S ₂	66.939	66.93
PC ₃	66.974	66.93
ClO ₂	66.959	66.93
C ₄ H ₃ O	67.018	67.02
Ga	68.926	68.93
ZnH	68.933	68.93
ClO ₂	68.956	68.93
C ₅ H ₉	69.070	69.01
C ₄ H ₇ N	69.058	69.01
C ₃ H ₅ N ₂	69.045	69.01
C ₄ H ₅ O	69.034	69.01
FeO	71.927	71.93
Ge	71.922	71.93
NiC	71.931	71.93
Cl ₂	71.935	71.93
⁷¹ GaH	71.933	71.93
Si ₂ O	71.949	71.93
CaO ₂	71.952	71.93

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₃ H ₉ Si	73.047	73.05
SiO ₃	75.962	75.96
SiO ₃ H	76.970	76.96
PSO	78.941	78.95
SO ₃	79.957	79.95
Ca ₂	79.925	79.95
C ₆ H ₈	80.053	79.95
C ₄ H ₄ N ₂	80.037	79.95
C ₅ H ₆ N	80.050	79.95
C ₅ H ₄ O	80.026	79.95
Al ₃	80.945	80.94
Br	80.916	80.94
C ₆ H ₉	81.070	80.94
HS ₂ O	80.947	80.94
C ₅ H ₇ N	81.058	80.94
HSO ₃	80.965	80.94
C ₄ H ₅ N ₂	81.045	80.94
C ₅ H ₅ O	81.034	80.94
C ₃ H ₃ N ₃	81.033	80.94
NiC ₂	81.935	81.96
⁶⁶ S ₂ O	81.935	81.96
⁵⁰ CrO ₂	81.936	81.96
HBr	81.924	81.96
34SO ₃	81.953	81.96
C ₅ H ₈ N	82.066	81.96
C ₄ H ₆ N ₂	82.053	81.96
C ₆ H ₁₀	82.078	81.96
C ₅ H ₆ O	82.042	81.96
C ₃ H ₄ N ₃	82.040	81.96

Ions	Masse exacte	Masse mesurée
C ₄ H ₂ N ₃	92.014	92.02
C ₃ N ₄	92.025	92.02
SO ₄	92.012	92.02
P ₂ H ₂ O ₂	95.952	95.95
HSO ₄	95.953	95.95

Annexe II : Publication liée à ce travail

On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta

Le Roy, Léna¹⁻², Briani, Giacomo^{2,*}, Briois, Christelle¹, Cottin, Hervé², Fray, Nicolas², Thirkell, Laurent¹, Poulet, Gilles¹ and Hilchenbach, Martin³

¹Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E)c, UMR 6115 CNRS - université d'Orléans, 3A avenue de la recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

²Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil cedex, France

³Max Planck Institute for Solar System Research (MPS), Max-Planck- Str. 2, 37191 Katlenburg-Lindau, Germany

*present address: Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM), UMR 8609, Université Paris Sud/CNRS, Bat. 104, F-91405 Orsay Campus, France

Corresponding author : Herve.Cottin@lisa.u-pec.fr

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot

61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil cedex, France

Telephone : +33 (0) 1 45 17 15 63

Fax: +33 (0) 1 45 17 15 64



On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov–Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta

Léna Le Roy^{a,b}, Giacomo Briani^{b,1}, Christelle Briois^a, Hervé Cottin^{b,*}, Nicolas Fray^b, Laurent Thirkell^a, Gilles Poulet^a, Martin Hilchenbach^c

^a Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), UMR 6115 CNRS – Université d'Orléans, 3A Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

^b Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 Avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

^c Max Planck Institute for Solar System Research (MPS), Max-Planck-Str. 2, 37191 Katlenburg-Lindau, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2011

Received in revised form

23 January 2012

Accepted 25 January 2012

Available online 7 February 2012

Keywords:

Polyoxymethylene

Cometary grains

COSIMA

Rosetta

TOF SIMS

ABSTRACT

The presence of polyoxymethylene (POM) in cometary grains has been debated years ago. Although never proven, its presence can not be excluded. Rosetta, the ESA mission to comet 67P/Churyumov–Gerasimenko, may answer this question. On board the spacecraft, COSIMA (COMetary Secondary Ion Mass Analyzer) will analyze the grains ejected from the nucleus using a Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer (TOF-SIMS). In this paper we report the extent to which COSIMA will be able to detect POM if this compound is present on cometary grains. We have analyzed two kinds of POM polymers with a laboratory model of COSIMA. Positive mass spectra display alternating sequence of peaks with a separation of 30.011 Da between 1 and 600 Da related to formaldehyde and its oligomers but also to the fragmentation of these oligomers. The separation of 30.011 Da of numbers peaks, corresponding to the fragmentation into H₂CO is characteristic of POM and we show that it could be highlight by mathematical treatment. POM lifetime on COSIMA targets have also been studied as POM is thermally instable. It can be concluded that the cometary grains analysis have to be planned not too long after their collection in order to maximize the chances to detect POM. This work was supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Comets are considered as the most pristine remainders of the Solar System formation, and they could have delivered water and organic molecules on the primitive Earth (Delsemme, 1999; Oro et al., 2006). Thus, the study of comets is interesting for planetology and astrobiology: their analysis can provide insights into physical and chemical conditions in the early Solar nebula (Irvine and Lunine, 2004) and on the nature of organic molecules delivered on the early Earth (Anders, 1989; Chyba and Sagan, 1992; Oro, 1961). The knowledge of the chemical composition of comets is therefore important for our understanding of the Solar System formation and the emergence of life on Earth.

The volatile phase of the cometary environment has been extensively studied by remote sensing instruments. More than

twenty five gaseous species have already been identified in their coma (Bockelée-Morvan et al., 2004; Feldman et al., 2004), from which models regarding the composition of nuclei ices can be derived. Numerous minerals have been detected in cometary grains thanks to remote infrared spectroscopy (Crovisier et al., 1997) and to the analysis of the cometary grains returned on Earth by the Stardust mission (Zolensky et al., 2006). The presence of refractory organic compounds on cometary grains has been revealed by the Giotto and Vega mission (Kissel et al., 1986a, b), and confirmed by the Stardust mission (Sandford et al., 2006). But their exact nature is still uncertain due to the difficulty to analyze the organic phase of cometary grains or the nucleus directly.

Several in-situ missions have taken measurements related to the composition of solid organic compounds in cometary grains. To date, four missions (Vega 1 & 2, Giotto and Stardust) have provided results: in 1986 the time-of-flight mass spectrometers PUMA 1 & 2 and PIA, respectively onboard the Soviet missions Vega 1 & 2 and onboard the European Space Agency (ESA) mission Giotto, have made the first in situ analysis of grains ejected from the nucleus of the comet 1P/Halley (Kissel et al., 1986a, b). The mass spectra collected by PUMA highlighted the presence of

* Corresponding author. Tel.: +33 1 45 17 15 63; fax: +33 1 45 17 15 64.

E-mail address: Herve.Cottin@lisa.u-pec.fr (H. Cottin).

¹ Present address: Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM), UMR 8609, Université Paris Sud/CNRS, Bat. 104, F-91405 Orsay Campus, France.

different kind of grains: rocky grains, CHON grains (i.e., grains constituted of C, H, O and N atoms) and grains made of rocky elements and organics, which could be intermixed on the sub-micron scale (Jessberger et al., 1988). The organic part in the grains is important in Halley's dust. It represents about 50% in mass, the remaining 50% being due to the minerals (Fomenkova et al., 1994). It also appeared that these organic compounds are more complex than expected (i.e., mass spectra displayed features for mass greater than 100 Da) (Kissel et al., 1986a). However, only assumptions about the nature of those compounds can be made due to the very short observation duration of the comet (1.5 h), the break-up of the parent compounds on high-velocity impacts on the metal targets and the limited mass resolution of instruments (Krueger and Kissel, 1987). The mass resolution is defined as $m/\Delta m$; here Δm is the Full Width at Half Maximum (FWHM) of a peak centered at the mass m . It was about 100 and 200 at $m/z=100$ for PUMA 1 & 2 and PIA, respectively (Lawler et al., 1989).

In 2006, the analysis of the samples returned by the NASA's Stardust spacecraft highlighted the presence of crystalline silicates as well as complex organic matter (aromatic, aliphatic and N-containing functional groups) in grains of comet 81P/Wild 2 (Sandford et al., 2006; Sandford et al., 2010; Zolensky et al., 2006). Since these preliminary results, more analyses have been performed and revealed the presence of glycine, the simplest amino acid (Elsila et al., 2009). The Stardust spacecraft also made in situ measurements, with CIDA (Cometary Interstellar Dust Analyser), an onboard particle impact time-of-flight mass spectrometer. Its measurements highlighted that nitrogen-containing species are an important part of the cometary dust particles (Kissel et al., 2004).

The forthcoming space mission related to cometary studies is the Rosetta mission. This ESA mission, launched in March 2004, will perform the most exhaustive study ever done of a comet after a ten years journey (Glassmeier et al., 2007). Its target is the Jupiter family comet 67P/Churyumov–Gerasimenko (67P/CG). The probe consists of two parts: an orbiter, to study the comet for at least one year and a half during its approach to the Sun, and a lander, to perform analyses directly on the nucleus during at least five days.

Onboard the probe, several instruments will measure the chemical composition of refractory organic material:

- COSIMA (COMetary Secondary Ion Mass Analyzer) is a mass spectrometer designed to collect and analyze the cometary grains (Kissel et al., 2007). COSIMA is a TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), which analyzes the first few atomic layers of a solid sample and then enables the measure of the chemical composition of grains and notably of refractory organic matter. Its mass resolution ($m/\Delta m$) better than 1500 at $m/z=100$, is at least 10 times better than the one of the mass spectrometers on board the Stardust, Giotto and Vega missions. The grains will be collected on metallic targets at about 100 m/s (Kissel et al., 2007). Thus the cometary matter will not be vaporized and turned into a hot plasma as for previous missions, for which the impact velocity of grains was 6, 69 and 78 km/s for Stardust, Giotto and Vega 1 & 2, respectively (Brownlee et al., 2006; Langevin et al., 1987).
- VIRTIS (Visible InfraRed thermal Imaging spectrometer) is a spectral imager, onboard the orbiter, which covers the 0.25 to 5 μm wavelength range. It will detect and characterize spectral bands of minerals and molecules arising from surface and from grains dispersed in the coma (Coradini et al., 2007).
- COSAC (COMetary Sampling and Composition experiment) is a gas chromatograph coupled with a time of flight mass spectrometer ($m/\Delta m=350$ at the peak FWHM at $m/z=70$) on board the lander PHILAE. It will analyze samples from the surface

and subsurface of 67P/CG nucleus and allow the characterization and quantification of organic compounds including large and chiral molecules by heating them up to 327 K (Goesmann et al., 2007).

- MODULUS-Ptolemy (Methods of Determining and Understanding Light elements from Unequivocal Stable isotope compositions) is an instrument onboard the lander centered around an ion trap mass spectrometer ($m/\Delta m=66$ at the peak FWHM at $m/z=44$, this mass resolution has been calculated from the mass spectrum of Ptolemy qualification model; it could be improved, if required, but the intensity of the signal will decrease). Its aim is to determine the nature and isotopic compositions of gases and refractory compounds at the surface and sub-surface of the nucleus. These measurements will be done directly for gaseous species and by converting solid compounds into gases using various thermal and chemical techniques. Gases can be analyzed directly by the mass spectrometer, or via gas chromatography columns or through chemical processing modules before the mass spectrometer analysis (Wright et al., 2007).

In this paper, we focus on the detection of the formaldehyde polymer polyoxymethylene (POM, $(\text{H}_2\text{CO})_n$) with COSIMA. The presence of POM on grains of comet 1P/Halley has been claimed in 1987 by Huebner (1987). Indeed mass spectra acquired by the PICCA instrument displayed a regular pattern of peaks with alternations of 14 and 16 Da (Da) that Huebner (1987) linked this to the sequence of $-\text{CH}_2-$ ($m=14$ Da) and $-\text{O}-$ ($m=16$ Da) fragments, and then to POM. However Mitchell et al. (1992) have shown that this pattern can be relevant of any kind of complex mixture made of C, H, O, N atoms. Thus the presence of POM has never been confirmed, or excluded. Nevertheless some clues point towards its presence:

- POM or POM-like polymers are synthesized during thermal processing or UV irradiation of cometary ice analogs (Bernstein et al., 1995; Schutte et al., 1993a, b; Vinogradoff et al., 2011).
- Its presence in cometary grains and its thermal decomposition into gaseous formaldehyde is an efficient way to explain the observation of the distributed source (i.e., production of gaseous product by photo and/or thermal degradation of refractory carbonaceous matter in coma) of gaseous formaldehyde in cometary atmospheres. Indeed only a few percent in mass of POM in grains could explain this distributed source (Cottin et al., 2004; Cottin and Fray, 2008; Fray et al., 2006).

COSIMA is surely the most appropriate instrument to detect directly POM in comet 67P/CG. Indeed the major infrared spectral features of POM are close to 10 μm , whereas VIRTIS will probe the coma only up to 5 μm . COSAC and MODULUS-Ptolemy will involve indirect detection of POM because solid samples have to be heated to temperatures at which POM decomposes into formaldehyde. So, only a formaldehyde excess can be measured with these two instruments.

The goal of this paper is to study the extent to which COSIMA could detect POM if this organic compound is present in the grains of comet 67P/CG.

The polyoxymethylene has specific chemical properties, which could enhance or decrease the possibility of its detection. POM is a generic name for formaldehyde polymers. Usually, its terminal group is an hydroxyl group (OH) which gives the general formula: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ with n the number of monomers (Walker, 1964). Two other common terminal functions are: the methylether function (CH_3O) and the acetate function (CH_3CO), which lead, respectively to $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{COCH}_3$ (Bevington and May, 1964; Pchelintsev et al., 1988).

POM has different designations as a function of chain length (number of monomers) and of terminal group. These differences confer to POM specific chemical properties such as difference on its thermal stability. POM thermal decomposition proceeds by a zipper mechanism initiated at chain end, up to about 530 K, producing gaseous formaldehyde as the only reaction product (Zimmermann and Behnisch, 1982). For instance, POM with OH as terminal group is thermally less stable than POM with an acetate function as a terminal group.

Obviously, if there is some POM in the grains of 67P/CG, its exact nature is unknown. COSIMA would give us some hints. Due to POM instability, the temperatures that cometary grains can reach in COSIMA have to be considered in order to propose optimal tasks to detect POM.

Fig. 1 represents a schematic view of COSIMA. COSIMA contains several units: (i) a storage area for 72 targets, (ii) a target manipulator unit (TMU) to handle the transport of targets between individual stations, (iii) a dust collection position where cometary grains could be collected onto targets, (iv) an optical microscope system (COSISCOPE) to image each target and locate precisely the grains, (v) a chemistry station, in which a target can be heated up to 403 K and (vi) the TOF-SIMS.

Depending on its location, targets are submitted to different temperatures. In the storage area, the temperature should be below 303 K (Kissel et al., 2007). When they are brought to the dust collection position, temperature can drop to about 253 K (the coldest one that targets can reach). After the collection, they are moved to the microscope position to localize the grains and then in front of the TOF-SIMS. Temperature at microscope and analysis position should be below 303 K. The target could also be brought inside a chemistry station where the samples can be heated up to 403 K.

Rosetta trajectories and timelines after lander delivery in 2014 are currently being discussed and planned by ESA. Therefore all COSIMA operations are not yet planned, such as the time between the collection of a grain and its analysis. Another critical parameter has to be taken into account: a delay of about a week between new programming operation from Earth and its application in space. As POM is thermally unstable, long storage duration without any analysis could compromise its detection if POM disappears from the grains before the analysis.

In this paper, TOF-SIMS analysis (with a ground analog instrument of COSIMA) and decomposition kinetics studies of different kind of POMs are reported. Our goals are to measure reference spectra to enable POM identification with COSIMA, and to estimate POM lifetime to define a COSIMA operational strategy allowing a clear detection of POM if present in cometary grains.

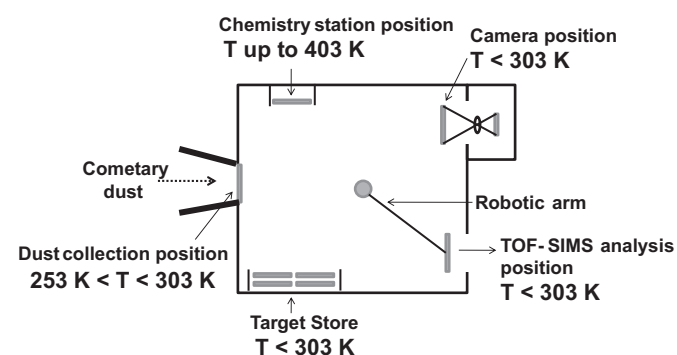


Fig. 1. Schematic view of COSIMA based on Kissel et al. (2007). The temperatures that cometary dust could encounter in COSIMA are reported.

2. Experimental

2.1. Analytical techniques

2.1.1. FTIR spectroscopy

Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy has been operated to compare the two kinds of POM used in this study (commercial and synthesized), to check the repeatability of laboratory analog syntheses and to follow the evolution of the POM as a function of time during kinetic studies.

The spectrum of the commercial product ("POM Com") has been analyzed in KBr pellets at a resolution of 4 cm^{-1} , whereas the spectra of the laboratory analogs ("POM Lab") have been measured inside a high vacuum chamber on a CsI or MgF_2 window, where they are synthesized, at a resolution of 0.5 cm^{-1} .

2.1.2. TOF-SIMS

The TOF-SIMS used in this study is a laboratory model of COSIMA developed and located in LPC2E (Orléans), having similar instrumental characteristics such as the mass resolution ($m/\Delta m = 2000$ at the peak FWHM at $m/z = 100$) and having the same Primary Ion Beam System (PIBS).

The instrument consists of a pulsed primary indium ion beam ($^{115}\text{In}^+$) which is focused onto the sample. This bombardment induces the release of atoms, neutral molecules, positive and negative secondary ions from the first three monolayers of the sample. The secondary ions are then focused on the detector which is a micro-channel plate.

The output cumulated signal gives the number of detected secondary ions versus time. This time corresponds to the flight duration that ions take to go from the target to the detector. The conversion of time into mass is calculated using the assumption that some peaks measured in the spectrum (e.g., H, C, Na, In or Au) are known.

As both positive and negative secondary ions are released from the sample, spectra are measured in both modes (positive & negative). The measurement of the secondary ions is made between 1 and 600 Da (Da) but can be extended to higher mass ranges (up to 19,440,000 Da) if needed. The mass spectra sampling is smaller than the width of the observed peaks (For instance Hydrogen peak has a FWHM of 0.039 Da and the sampling of this peak is 0.009 Da). During all the experiments, the vacuum pressure inside the analysis chamber is about 1×10^{-9} mbar.

2.1.3. Sample preparation and control spectra analysis

For the analysis, gold targets (purity 99.95%, Goodfellow) were cleaned in ultrasonic bath of *n*-hexane and then acetone to remove any kind of contamination. For each sample, two sets of TOF-SIMS analysis were performed. A first set of spectra is acquired before sample deposition to reference the nature and the level of the surface contamination. After this step, POM samples are deposited on the cleaned target and gently crushed with an agate pestle to obtain thin deposit. The second series of spectra is then measured.

2.2. Samples

If any, the exact nature of POM in comets is unknown. It must be rather fragile and easily decomposed into formaldehyde to account for the observed distributed formaldehyde source. Therefore, we have selected two kinds of POM for our analyses. The first one is a paraformaldehyde ($(\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H})$ with n ranging from 6 to 100) (Prolabo, purity > 99.5%). Later in this paper, it will be referred as "POM Com". The second one ("POM Lab") is a laboratory analog synthesized under conditions relevant to

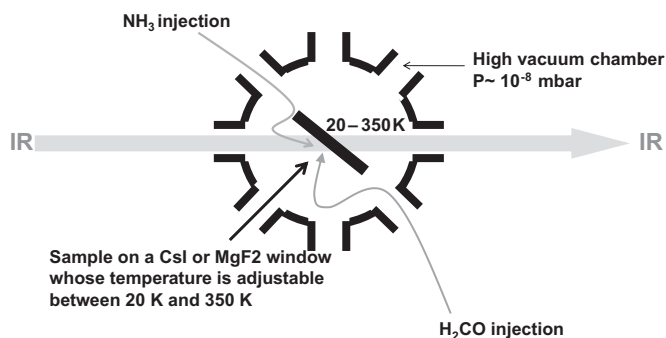


Fig. 2. Schematic view of OREGOC setup. The sample is deposited on a Csl or MgF₂ window whose temperature is adjustable between 20 and 350 K.

chemistry of interstellar and cometary ices (see details of synthesis in Section 2.3).

2.3. Laboratory analog synthesis

To synthesize POM under representative conditions of giant molecular clouds or presolar nebula, an experimental setup named OREGOC (French acronym for origin and evolution of ices and cometary organic compounds) (Fig. 2) similar to those described in Allamandola et al. (1988), Gerakines et al. (1995), Hagen et al. (1979) and Hudson and Moore (1995) is used. A Csl or a MgF₂ window is cooled down at about 20 K thanks to a closed-cycle helium cryostat (Advanced Research Systems, Inc.). Its temperature, measured by two thermocouples (type E and Au–Fe–Cr), is adjustable by means of a resistive heater driven with a temperature controller (Lakeshore). This window is located inside a high vacuum stainless steel chamber evacuated by a turbo pump (Varian turbo-V 301) backed up by a primary pump (Varian SH110). The pressure at room temperature is about 1×10^{-8} mbar. The ice evolution is monitored by FTIR.

POM is synthesized by the polymerization of formaldehyde catalyzed by ammonia (Schutte et al., 1993a). Ammonia (Air liquid, 99.995%) and formaldehyde² are deposited as ices on the cooled window through two independent tubes in order to prevent early reaction at ambient temperature. Once the H₂CO:NH₃ ices mixture is deposited at 20 K (Fig. 3), it is heated at 2 K/min. POM is produced during ice warming-up as already shown by Schutte et al. (1993a). At 293 K, the remaining sample is made only of POM (Fig. 4).

The synthesized POM is removed from the cryostat for further TOF-SIMS analysis, or kept inside the cryostat and heated at various temperatures (Table 1) in order to measure its lifetime as a function of temperature.

If only H₂CO ice is deposited on the window, no POM can be observed during the subsequent heating. The synthesis of POM requires a catalyst such as NH₃ (Schutte et al., 1993b). A H₂CO:NH₃ ratio close to 0.5 is used, as in this case the conversion of the initial H₂CO to POM is efficient (Schutte et al., 1993b).

The initial molecular ratio is derived from the IR spectra by integrating vibrational bands to estimate the column density of H₂CO and NH₃ according to their band strengths provided by the literature. For NH₃, the band strengths of the “umbrella” mode at 1070 cm^{-1} is $1.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ (D’Hendecourt and Allamandola, 1986) and for H₂CO, the band strength at 2820 cm^{-1} is $3.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ (Schutte et al., 1993b). We have tried to

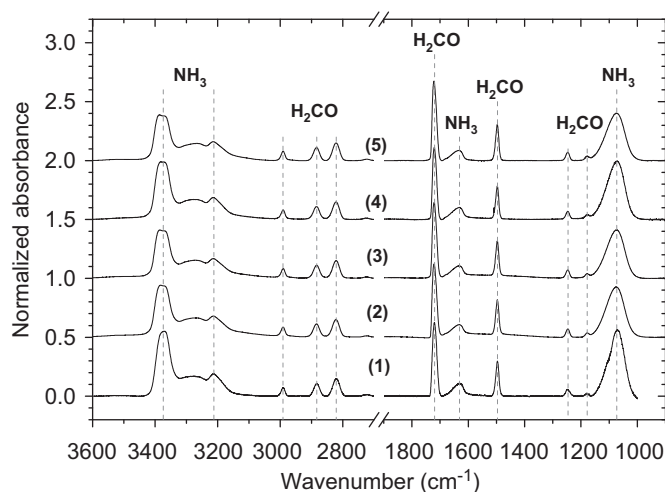


Fig. 3. FTIR spectra of ice deposit at 20 K for the five experiments presented in Table 1. All absorbances have been normalized to 0.15 at 2822 cm^{-1} to compare the H₂CO:NH₃ ratio.

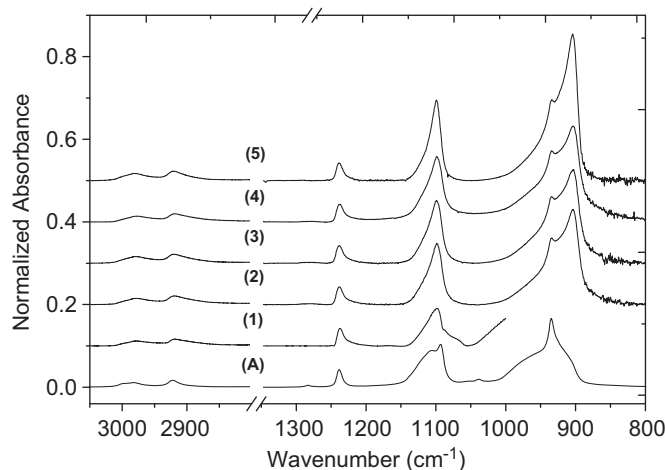


Fig. 4. FTIR spectra of POM at 293 K for the “POM Com” (A) and the five experiments (1–5) presented in Table 1. All absorbances have been normalized to 0.043 at 1238 cm^{-1} . Experiment no 1 has been performed on a MgF₂ substrate, which absorbs the IR beam below 1000 cm^{-1} .

reproduce similar gas ratio deposition for each experiment to obtain similar POM (see Table 1).

2.3.1. POM characterization by FTIR spectroscopy

Fig. 4 shows infrared spectra of the “POM Com” (A) and of the “POM Lab” samples (1–5). Table 2 lists the position of the infrared solid bands of the two kinds of POM as well as their attributions by Tadokoro et al. (1963) and Schutte et al. (1993b).

Some differences can be noticed between “POM Com” and “POM Lab” (Fig. 4). For instance, the major feature is located at 903 and 935 cm^{-1} for “POM Lab” and “POM Com”, respectively. This difference may be interpreted by the solid state reorganization of “POM Com” structure induced by the pressure of the sample inside KBr pellets (Terlemezyan et al., 1978).

Four intense bands of POM, located at 903 , 1099 , 1238 and 2900 cm^{-1} , have been integrated. Between 3025 and 2850 cm^{-1} , IR spectra of POM display two features which are very close. So the integrated area at 2900 cm^{-1} corresponds to the integration of both IR bands. The ratios of these areas are given in Table 1 and enlighten that the different “POM Lab” samples that we have synthesized are quite similar.

² Formaldehyde is produced by the thermal decomposition of commercial POM (Prolabo, >99.5%) because commercial formaldehyde is never sold as desired (i.e., with a purity >99%) and it always contains water or water and methanol. POM thermal degradation allows us to produce pure gaseous formaldehyde.

Table 1

Parameters of the experiments, $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$ ratio for the ice mixture and also some properties of the synthesized POM.

N°	Comment		Ice mixture $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$	POM features: IR band ratio		
	POM nature	Experiment		903/ 1238	1099/ 1238	2900/ 1238
A	Commercial POM	TOF SIMS analysis	NA	16.7	7.4	1.8
1	POM Lab	TOF SIMS analysis	0.35	NA	8.2	2.6
2	POM Lab	Decomposition $T=320\text{ K}$	0.55	17.7	6.9	2.4
3	POM Lab	Decomposition $T=330\text{ K}$	0.57	18.1	6.9	2.5
4	POM Lab	Decomposition $T=340\text{ K}$	0.50	17.2	6.7	2.5
5	POM Lab	Decomposition $T=350\text{ K}$	0.63	24.8	7.9	2.7

Table 2

Assignments of POM FTIR features (Schutte et al., 1993b; Tadokoro et al., 1963); s, m and w correspond to strong, medium and weak intensity, respectively.

Vibrational mode	POM Com $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	POM Lab $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensity
$\text{CH}_2\text{ (rock.)}-\text{COC (sym. stretch.)}$		903	s
$\text{COC (sym. stretch.)}+\text{CH}_2\text{ (rock.)}$	935	935	s
Unassigned	980		w
Unassigned	1038		s
$\text{COC (antisym. stretch.)}-\text{OCO (bend.)}$	1093		s
$\text{COC (sym. stretch.)}+\text{CH}_2\text{ (rock.)}$		1099	s
Unassigned	1106		s
$\text{CH}_2\text{ (rock.)}+\text{COC (bend.)}-\text{COC (sym. stretch.)}$	1238	1238	w
$\text{CH}_2\text{ (twist)}$	1283	1283	w
$\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{ deformation}$	1382	1382	w
$\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{ deformation}$	1433	1433	w
$\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{ deformation}$	1469	1469	w
CH stretch.	2789	2790	m
CH stretch.	2922	2920	m
$\text{CH}_2\text{ (antisym. stretch.)}$	2982	2979	m
Unassigned	2998		m

3. Results and discussion

The following section presents reference TOF-SIMS spectra, and their interpretation, of the two kinds of POM and their lifetimes for the temperature that cometary grains could encounter inside COSIMA. These data allow us to determine the best strategy to identify POM in cometary grains from observations of the COSIMA instrument.

3.1. POM characterization by a ground analog of COSIMA

3.1.1. Positive mode of the instrument

Fig. 5 displays the positive spectra of the “POM Com” and of a “POM Lab” sample from 1 to 300 Da, whereas both POMs show features from 1 to 600 Da. From each peak position, we have attributed the most likely molecular formula. Nevertheless it must be noted that with the resolving power of the instrument, each peak could be matched to several molecular formulae. Indeed the higher the mass is, the more molecular formulae possibility increases. In the present case, as the nature of the sample is known before measuring its mass spectrum, the molecular formula attribution is easier and relatively reliable. However due to the limited number of

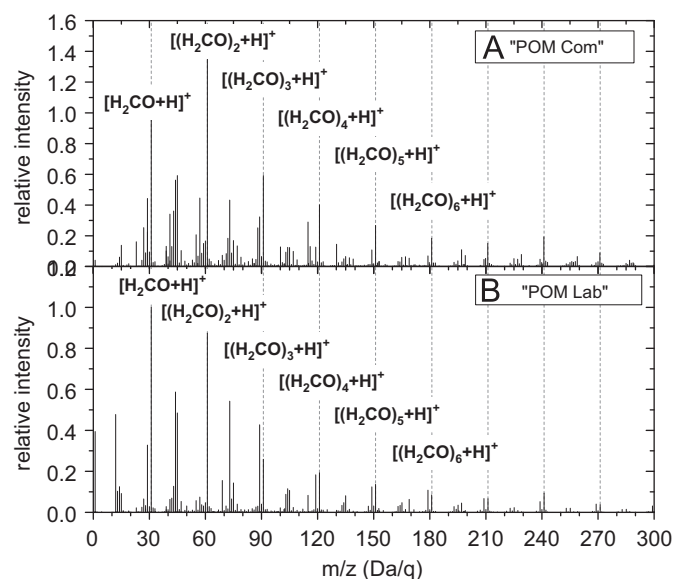


Fig. 5. Positive SIMS spectra of “POM Com” (A) and “POM Lab” (B). The figures present the relative intensities versus mass to charge ratio (m/z , in Da/q). Mass spectra are normalized to the intensity of peaks close to $m/z=30$.

secondary ions and the broad shape of the peaks beyond 300 Da, the molecular formula attributions with exact mass measured are very difficult. Nevertheless we assume that all these peaks belong to Polyoxymethylene.

Most intense peaks of both spectra are related to the monomer $[(\text{H}_2\text{CO})+\text{H}]^+$ and its oligomers at mass $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}]^+$. Peaks related to oligomers fragmentation are also detected such as $[(\text{H}_2\text{CO})_n-\text{H}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}-\text{OH}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}-\text{O}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}-\text{CH}_2]^+$ and $[(\text{H}_2\text{CO})_n+\text{H}-\text{C}]^+$ (Table 3). The different families of peaks are presented in Table 3. The peaks belonging to a family are separated by a mass of 30.011 Da, which is characteristic of POM positive spectra.

Both POMs share common features but the relative intensities of similar peaks are different. For instance, the intensities of peaks related to $[(\text{H}_2\text{CO})_n-\text{H}]^+$ are higher for “POM Lab” than for the “POM Com”. This could be due to different chemical structure of the two POMs. POM Lab structure might facilitate the production of $[(\text{H}_2\text{CO})_n-\text{H}]^+$ under the primary ion beam.

3.1.2. Negative mode of the instrument

Fig. 6 shows negative spectra of “POM Com” (A) and of “POM Lab” (B). Both spectra are quite similar. Their major peaks are those of hydrogen, oxygen and of hydroxyl ions. They also display features related to C^- , CH^- and HCO_2^- at $m/z=44.999$. In the “POM Lab” spectrum (B), a peak related to Fluor anion can be observed. It comes from the MgF_2 substrate on which “POM Lab” has been synthesized. In “POM Com” spectrum (A), some peaks of cyanide and chloride (CN^- and Cl^-) are also present. They are linked to the contamination of the target.

Apart for F^- , CN^- and Cl^- , all peaks detected could be characteristic of any oxygenated compounds. They cannot allow an unambiguous identification of POM. So, by itself, a negative spectrum of POM is not sufficient to identify clearly the presence of this compound.

However, it must be highlighted that negative spectra of POM provided by the Static SIMS Library 4 (2006), have a quite different appearance: the major peak is HCO_2^- anion at $m/z=44.999$ and it displays features with an alternating sequence of mass from 45 to 435 Da.

Table 3
List of the major spectral features identified thanks to their measured mass and classified in families. Only peaks between 1 and 300 Da are taken into account in this table because beyond 300 Da molecular formula attributions are very difficult due to the limited number of secondary ions and also to the broad shape of these peaks. The number of members corresponds to the number of molecules that the family contains. This table is adapted from the one presented in Bonnet et al. (submitted) for HCN polymers.

Family	POM Com			POM Lab		
	Number of members	<i>n</i> range for clearly identified molecules	<i>n</i> for most intense molecules	Number of members	<i>n</i> range for clearly identified molecules	<i>n</i> for most intense molecules
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H}]^+$	10	1 to 10	2	10	1 to 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n - \text{H}]^+$	10	1 to 10	1	10	1 to 10	3
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{C}]^+$	10	1 to 10	1	8	1 to 9	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{CH}_2]^+$	10	1 to 10	1	10	1 to 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{O}]^+$	10	1 to 10	1	10	1 to 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{OH}]^+$	10	1 to 10	1	10	1 to 10	1
$[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$	10	1 to 10	1	10	1 to 10	1

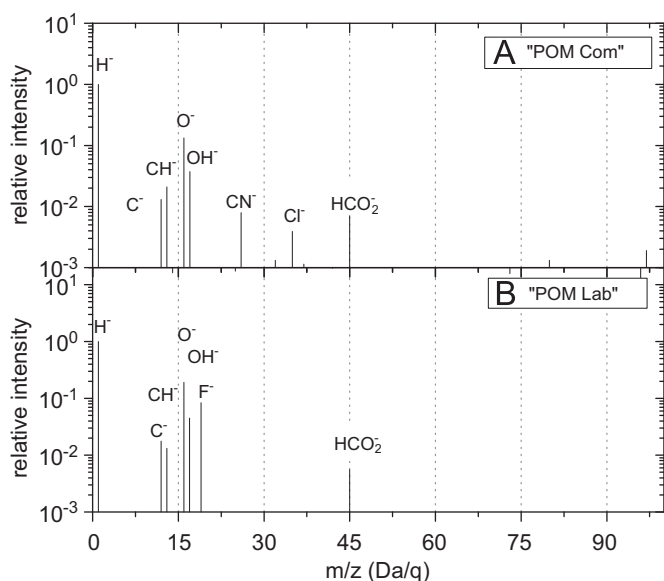


Fig. 6. Negative SIMS spectra of "POM Com" (A) and "POM Lab" (B). The figures show the relative intensity (in logarithm scale) versus mass to charge ratio (m/z). They have been normalized to the intensity of the peak at $m/z=1.008$.

In fact these differences between our spectra and the one from the Static SIMS library are hardly surprising as a different primary ion beam has been used for the two experiments. Our analysis is made with an Indium ion gun whereas the spectrum from the static SIMS library has been performed with a Cesium ion gun, which enhances the production of negative secondary ions from the sample (Hill, 2001). The sample preparation was also different: Polyoxymethylene has been washed in *n*-hexane and methanol before being mounted under a grid (no feature of *n*-hexane and methanol are observed in these spectra).

3.2. Detection of POM with COSIMA

The grains of 67P/CG are expected to be a complex mixture of minerals and organic compounds. Therefore the detection of POM in COSIMA spectra will not be easy even if as a pure compound it presents distinctive features.

In order to enhance the ability to detect POM presence in COSIMA spectra, mathematical methods for handling spectra could be useful. As observed, positive spectrum of POM displays a sequence of peaks with an alternation of mass 30.011. We now

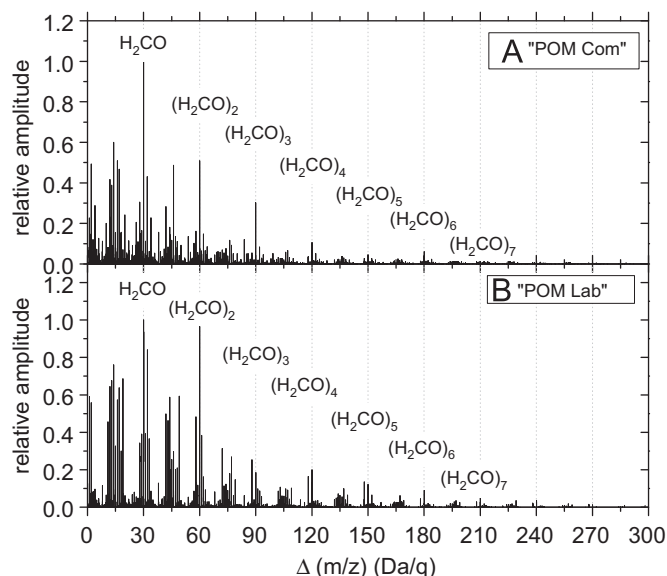


Fig. 7. Sum of peak intensity product as a function of the centroid difference $\Delta(m/z)$ with class interval width of 0.005 Da/q for commercial POM (A) and POM Lab (B). (A) ("POM Com") is normalized to the intensity at $\Delta(m/z)=30.013$. (B) ("POM Lab") is normalized to the intensity at $\Delta(m/z)=30.008$.

present a strategy to highlight this specific characteristic of the POM positive spectrum.

From the original mass spectrum, a peak detection algorithm is used to determine the centroid (m/z)_{*i*} and the intensity (I_i) of each peak having intensity higher than 100 counts. After this step, centroid differences $\Delta(m/z)$ between each pair of peaks in the spectrum are calculated as well as the product of the intensities of both considered peaks. The histogram showing the sum of peak intensity product as a function of the centroid difference $\Delta(m/z)$ with class interval width of 0.005 Da/q can be plotted. This procedure allows strengthening mass difference of the intense peaks present in the original mass spectrum. The histogram is shown in Fig. 7.

Those histograms present peaks up to 270 Da and most of them are, as for the spectra, separated from 30.011 Da. For both histograms, the most intense peak is located close to 30 Da. Some differences between these two histograms can be highlighted. For instance, the intensity of the peak at $\Delta(m/z)=60$ is higher in the "POM Lab" histogram than in the "POM Com" one (Fig. 7).

The major insight that brings the data treatment is that the peak widths in histograms are smaller than the corresponding peak widths in mass spectra. The decrease of the peak width is

illustrated in Fig. 8 for the peaks at 30 and 31 Da in histograms and in original mass spectra, respectively.

The peak close to 31 Da in the “POM Lab” mass spectrum is characterized by a centroid at $m/z=31.017$ and a FWHM of 0.030 whereas the peak close to 30 in the “POM Lab” histogram is characterized by a centroid at $\Delta(m/z)=30.012$ and a FWHM of 0.016. This treatment improves artificially the mass resolution by a factor 2 for “POM Lab” and by a factor of 4.4 for “POM Com”. Therefore it allows easier molecular formula attributions. For instance, the peak related to the monomer of POM in the mass spectrum ($m/z=31.017$) could be linked to 7 ions (CH_3O^+ : pseudo-molecular ion of POM monomer, SiH_3^+ , CH_5N^+ ...) considering the mass resolution, whereas the one from the data treatment could be associated only to 2 molecules (POM or aluminum hydride polymer).

The polymer of aluminum hydride $(\text{AlH}_3)_n$, named alane, is used as reducing agent in organic chemistry. Its monomer structure ($m/z=30.005$ Da) could interfere with formaldehyde at the instrumental resolution. Nevertheless this compound is currently only found under two forms: the monomer and the dimer structure. But Kawamura et al. (2003) show that $(\text{AlH}_3)_n$ with n up to 4 can form stable cyclic or polymeric structures. Therefore with only 3 oligomers, there is little chance to find a sequence of peaks alternating from 30.005 up to 270 Da provided by $(\text{AlH}_3)_n$.

So POM is the best candidate to explain these specific peaks alternation. These characteristic features on histograms could be easily interpreted by the loss of the same fragments (H, C, CH_2 , O, OH, H_2O and H_2CO) for all POM oligomers under the primary ion bombardment. The difference noticed at $\Delta(m/z)=60$ for the two histograms could be due to the preferential dimer loss during the fragmentation of the “POM Lab”. For “POM Lab”, an alternating sequence of peaks at $\Delta(m/z)$ equals $[(\text{H}_2\text{CO})_n-2\text{H}]$ is also observed. It could be due to the high intensity of peaks at mass $[(\text{H}_2\text{CO})_n-\text{H}]^+$ in the “POM Lab” mass spectrum.

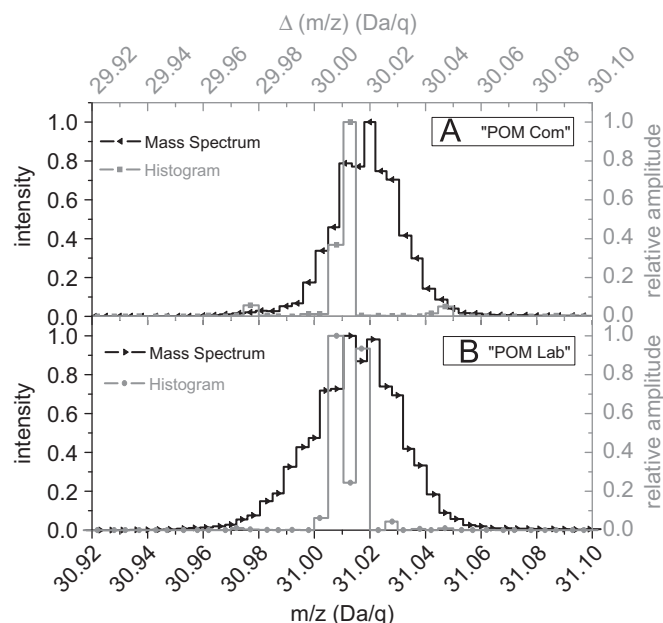


Fig. 8. Superposition of data treatment results (gray) and mass spectra (black) for “POM Com” (A) and “POM Lab” (B). The figures are focused on the peak linked to formaldehyde. Mass spectra figures show the relative intensity versus mass to charge ratio (m/z). Mass spectra are normalized to the intensity at $m/z=30.020$ for “POM Com” and at $m/z=30.013$ for “POM Lab”. Histograms show the sum of peak intensity product as a function of the centroid difference $\Delta(m/z)$ with class interval width of 0.005 Da/q. Histograms are normalized to the intensity at $\Delta(m/z)=30.013$ for “POM Com” and at $\Delta(m/z)=30.008$ for “POM Lab”. The figure shows that the data treatment reduces the FWHM of peaks.

We have tested our method just with a spectrum of pure polyoxymethylene and it seems to allow its identification. But to really check its validity for COSIMA, it shall be tested on spectra of complex mixture containing POM. This point is however beyond the scope of this paper.

3.3. POM lifetime parameterization

POM in the solid phase can undergo a thermal decomposition into gaseous H_2CO at temperatures as low as 255 K (Grassie and Roche, 1968; Zimmermann and Behnisch, 1982; Fray et al., 2004). Between the cometary grain collection and their analysis, grains will be stored at a temperature close to 303 K (Kissel et al., 2007). Thus, if present in cometary grains, POM could undergo decomposition inside the COSIMA instrument. The thermal decomposition kinetics of POM samples, synthesized by heating $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3$ ice mixtures, has been parameterized to constrain when cometary grains have to be analyzed after their collection to maximize the chances to detect POM.

After being synthesized, four “POM Lab” samples have been kept at constant temperature (320, 330, 340 and 350 K) and monitored by FTIR (see Table 1). For each experiment, infrared spectra have been acquired with a time resolution of about 100 s and for each spectra the area of four infrared bands (903, 1099, 1238 and 2900 cm^{-1}) have been calculated. The initial time of decomposition is the time at which the temperature of the sample becomes constant. The temporal evolution of these four band’s area is shown in Fig. 9.

In Fig. 9, the POM decay predicted from the data published by Fray et al. (2004) is plotted using a first order kinetic law. It can be concluded that our experimental data do not follow first order kinetics, as commercial POM would. Indeed the rate of “POM Lab” disappearance decreases with time. A similar behavior has already been observed on POM thermal decomposition by Grassie and Roche (1968).

As previously mentioned, POM is a general name for formaldehyde polymers. It has been shown by Grassie and Roche (1968) that the kinetic of the thermal decomposition of POM depends on the average molecular weight of POM. Our samples are not

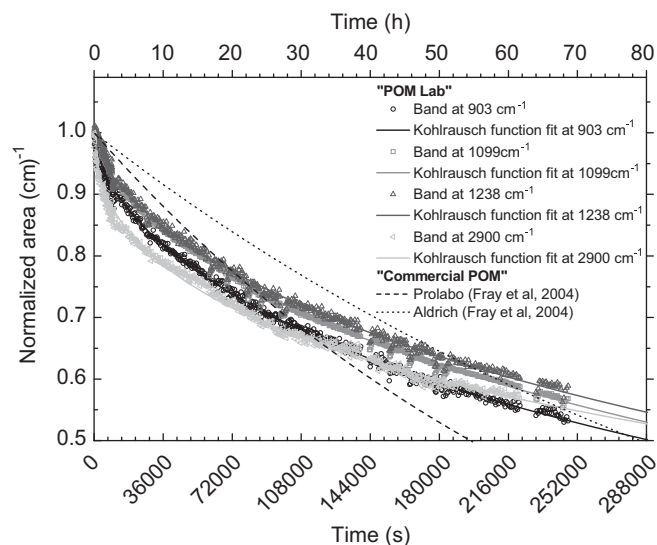


Fig. 9. Normalized area of four POM infrared bands as a function of time when submitted at 320 K. The bands at 903, 1099, 1238 and 2900 cm^{-1} are plotted in black, gray, dark gray and light gray, respectively. For each infrared band, a Kohlrausch relaxation function fit is shown. The temporal evolution predicted from Fray et al. (2004) on two different commercial POM provided by Prolabo (black dashed line) and Aldrich (black dotted line) is also plotted. These latter predictions have been calculated assuming a first order kinetic.

controlled in term of chain length and are most probably a mixture of polymers with various molecular weights.

For each POM molecule, if the thermal degradation follows first order kinetics, with a kinetic rate being a function of the chain length, the kinetic of decay of the whole POM sample should follow a Kohlrausch relaxation function (Plonka and Paszkiewicz, 1996). This function can be written:

$$N(t) = N_0 e^{-(kt)^\alpha} = N_0 e^{-(t/\tau_0)^\alpha} \quad (3)$$

$N(t)$ and N_0 being the number of molecules in the sample as a function of time and at initial time, respectively, α the dispersion parameter ranging from 0 to 1, k the mean kinetic rate (s^{-1}) and τ_0 the mean characteristic time (s) of decomposition.

The Kohlrausch relaxation function (Eq. (3)), related to dispersive kinetics, is fitted by “stretched” exponential curves (Plonka, 2001). These curves are characterized by two parts: at the beginning a sharp decrease and afterwards a much slower decline. This behavior could be explained either by chemical or physical processes such as not truly elementary reaction (i.e., species diffusion before reaction) or parallel reaction with different kinetics yielding to the same product, α reflecting the dispersion of the reaction rates compared to a mean value of k (Andraos, 2000; Plonka and Paszkiewicz, 1992, 1996; Siebrand and Wildman, 1986).

The time evolution of each studied band can be fitted with this model (Fig. 9). The parameters k and α , as well as their uncertainties, for each infrared band and for each experiment are reported in Table 4.

Grassie and Roche (1968) have shown that there is an inverse relationship between the thermal decomposition of POM kinetics and the average molecular weight of the sample. Therefore, the observed temporal evolution of POM could be due to the faster decomposition of the lighter polymers at the beginning of the experiment. It is then possible that the average molecular weight of the sample increases during the thermal degradation. Moreover, whereas it is very difficult to link the molecular weight of the polymer to its infrared spectrum, this interpretation could explain the fact that the time evolution of the infrared bands is different.

The mean kinetic constant (k , in s^{-1}) should follow the Arrhenius law (Eq. (4)). It is equal to the inverse of the characteristic time of degradation (τ_0 , in s)

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Table 4

Results of the fits with the Kohlrausch relaxation function (Eq. (3)) on the temporal evolution of each infrared band and for each experiment.

POM decomposition temperature (K)	IR band (cm^{-1})	k (s^{-1})	Δk (s^{-1})	A	$\Delta \alpha$	R^2
320	903	$1.9E-06$	$2E-07$	0.592	0.002	0.996
	1099	$1.7E-06$	$1E-07$	0.624	0.002	0.998
	1238	$1.6E-06$	$2E-07$	0.624	0.003	0.997
	2900	$1.3E-06$	$1E-07$	0.467	0.002	0.997
330	903	$5.0E-06$	$6E-07$	0.600	0.003	0.996
	1099	$3.9E-06$	$3E-07$	0.589	0.002	0.998
	1238	$3.4E-06$	$3E-07$	0.521	0.002	0.997
	2900	$4.4E-06$	$4E-07$	0.469	0.002	0.997
340	903	$4.9E-05$	$1.2E-05$	0.513	0.006	0.984
	1099	$3.9E-05$	$7E-06$	0.545	0.005	0.992
	1238	$3.5E-05$	$6E-06$	0.565	0.005	0.993
	2900	$2.2E-05$	$8E-06$	0.461	0.008	0.968
350	903	$6.4E-05$	$1.1E-05$	0.619	0.006	0.983
	1099	$6.3E-05$	$5E-06$	0.612	0.002	0.997
	1238	$6.1E-05$	$9E-06$	0.619	0.004	0.990
	2900	$1.6E-05$	$6E-06$	0.368	0.006	0.940

where A is the frequency factor (s^{-1}), E_a the activation energy ($J mol^{-1}$) and R the universal gas constant ($J mol^{-1} K^{-1}$) and T the temperature (K). Fig. 10 displays the natural logarithm of the mean kinetic constant as a function of the inverse of the temperature. These measurements are well fitted using an Arrhenius law (Fig. 10). This fit allows to estimate $E_a = 113$ ($\pm 4\%$) $kJ mol^{-1}$ and $\ln A = 29$ ($\pm 41\%$). Since the kinetic constants derived from the Kohlrausch relaxation function are actually average values, E_a and A values are relevant to the parameterization of the mean kinetic constant as a function of the temperature.

Knowing these values, the mean characteristic time of POM decomposition can be estimated for any temperature. Whatever the kinetic parameterization is, we can define the characteristic time of decomposition as the inverse of k (see Eq. (3)). It corresponds to the duration after which 37% of the initial sample of POM is remaining (diminution by a factor e).

COSIMA samples can encounter temperature between 253 and 303 K. Fig. 11 displays the mean characteristic time of POM decomposition as a function of the temperature calculated from

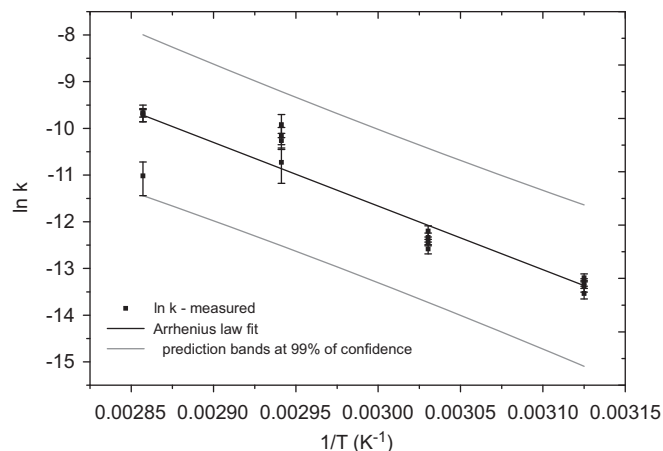


Fig. 10. Natural logarithm of the POM decomposition kinetic rate as a function of the inverse of the temperature. The black dots are experimental measurements and the black line is the best fit with a linear function allowing us to measure the activation energy (E_a) and the frequency factor (A) of the Arrhenius law. The gray lines are the predictions bands of Arrhenius law at a level of 99% of confidence.

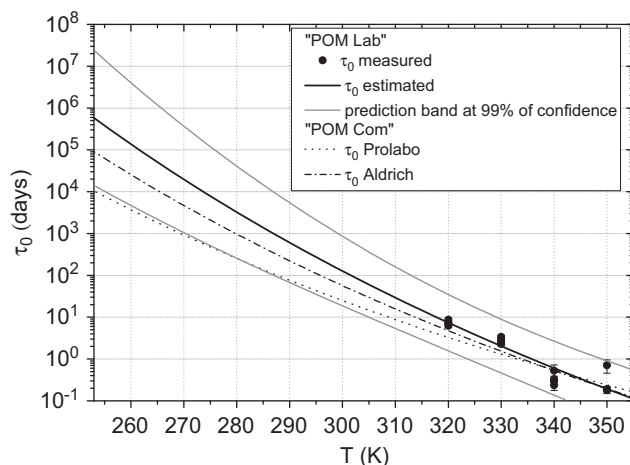


Fig. 11. Mean characteristic times of POM decomposition as a function of the temperature. The black dots are experimental measurements and the black curve is the extrapolation of our measurements using the Arrhenius law measured in this work. The gray curves are the predictions bands at a level of 99% of confidence. The dotted and dash-dotted curves are the characteristic times of POM decomposition calculated from Fray et al. (2004).

our measurements using a Kohlrausch relaxation function (see Eq. (3)) and from the measurements published by Fray et al. (2004) on two different commercial samples using a first order kinetics for the temperature range that cometary grains could encounter inside COSIMA.

The characteristic times calculated using the data of Fray et al. (2004) fall in the interval of 99% of confidence except below 280 K for the “Commercial POM” from Prolabo (Fig. 11). Our measurements are in quite good agreement with these previous data, even if the parameterization of the kinetics depends on the source of POMs, and although characteristic times of POM decomposition could differ by almost an order of magnitude when extrapolated at low temperature.

After grain collection, the COSIMA target can be stored before analysis. During this storage, the temperature of the target and then of the collected cometary grains can reach 303 K (Kissel et al., 2007). At this temperature, according to our parameterization, the mean characteristic time of POM decomposition is at least 15 days. Thus, if during the storage stage the cometary grains do not encounter temperature higher than 303 K, the POM, if present in cometary grains, will decompose slowly. In such case the storage of the target will not prevent the detection of POM. It must be kept in mind that the delay between new programming operations from Earth and their application in space is about 1 week. Thus, the decomposition of POM has to be taken into account to decide the space operation of COSIMA. In order to maximize the chance to detect POM in cometary grains, the analysis of the collected grains has to be done as quickly as possible.

To check the presence of POM on cometary grains, the chemistry station integrated in COSIMA could also be used. Indeed, in the chemistry station, the target and the collected grains can be heated up to 403 K. At this temperature, the mean lifetime of POM is lower than 17 min. Therefore if two analyses are made, one just after the sample collection, the second one after the sample heating, then confirmation of the presence of POM can be highlighted by the disappearance of specific POM features in the mass spectra.

4. Conclusion

COSIMA is a decisive instrument for the characterization of solid compounds ejected from the nucleus of comet 67P/CG and more especially of refractory organic molecules. If there is some POM in the grains of 67P/CG, it is feasible to detect it in the positive mode of the instrument, provided that its signature is not drowned by the other cometary organic compounds. Mathematical treatment of the data will be a useful tool to highlight the presence of POM in mass spectra of complex mixture. POM can be identified thanks to its specific alternation in mass (30.011 Da) of these peaks and also thanks to its specific fragmentation pattern. As POM is a thermally unstable compound, cometary grains have to be analyzed within a fortnight after their collection in order to maximize chances to observe the features of this polymer.

COSIMA has one of the best resolutions for a spaceborne mass spectrometer since the beginning of cometary space exploration. It will allow an easier identification of compounds compared to the mass spectrometers onboard Vega 1 & 2, Giotto and Stardust. However, current specifications of such instruments are far from resolving all the ambiguities in mass spectra of complex organic mixture. Only instruments with very high resolution capabilities, such as the one achieved with the commercial Orbitrap instrument in the laboratory, at about 100 000 (Hu et al., 2005), are fully adapted to in situ analysis of complex organic mixtures in the Solar System. Such instruments should be adapted to space

and considered as being part of the payload of future space missions.

Acknowledgment

This work has been supported by CNES (Centre National des Etudes Spatiales – French space agency) and region Centre, L.L.R. is the recipient of a CNES/Région Centre fellowship.

References

- Allamandola, L.J., Sandford, S.A., Valero, G.J., 1988. Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus* 76, 225–252.
- Anders, E., 1989. Pre-biotic organic matter from comets and asteroids. *Nature* 342, 255–257.
- Andraos, J., 2000. Biomolecular kinetics at low temperature using FTIR matrix isolation spectroscopy: some caveats. Thermokinetic parameters for the reaction of fulvenes with pyridine in pyridine matrixes. *Journal of Physical Chemistry* 104, 1532–1543.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Chang, S., Scharberg, M.A., 1995. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Asia Pacific Journal* 454, 327–344.
- Bevington, J.C., May, H., 1964. aldehyde polymers. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 609–628.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M.J., Weaver, H.A., Keller, H.U., Weaver, H.A., 2004. The composition of cometary volatiles. In: Festou, M.C., Keller, H.U., Weaver, H.A. (Eds.), *Comets II. The University of Arizona Press, Tucson, USA*, pp. 391–423.
- Bonnet, J.-Y., Thissen, R., Frisari, M., Vuitton, V., Quirico, E., Orthous-Daunay, F.-R., Dutuit, O., Le Roy, L., Fray, N., Cottin, H., Hörst, S.M., Yelle, R.V., submitted. Structure and composition of HCN polymer through high resolution mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*.
- Brownlee, D., Tsou, P., Aleon, J., Alexander, C., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G., Bastien, R., Bland, P., Bleu, P., Borg, J., Bradley, J., Brearley, A., Brenker, F., Brennan, S., Bridges, J., Browning, N., Brucato, J., Bullock, E., Burchell, M., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Cheuvront, A., Chi, M., Cintala, M., Clark, B., Clemett, S., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., Cordier, P., Daghighian, C., Dai, Z., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dominguez, G., Duxbury, T., Dworkin, J., Ebel, D., Economou, T., Fakra, S., Fairey, S., Fallon, S., Ferrini, G., Ferroir, T., Fleckenstein, H., Floss, C., Flynn, G., Franchi, I., Fries, M., Gainsforth, Z., Gallien, J.-P., Genge, M., Gilles, M., Gillet, P., Gilmour, J., Glavin, D., Gounelle, M., Grady, M., Graham, G., Grant, P., Green, S., Grosse, F., Grossman, L., Grossman, J., Guan, Y., Hagiya, K., Harvey, R., Heck, P., Herzog, G., Hoppe, P., Horz, F., Huth, J., Hutcheon, I., Ignatyev, K., Ishii, H., Ito, M., Jacob, D., Jacobsen, C., Jacobsen, S., Jones, S., Joswiak, D., Jurewicz, A., Kearsley, A., Keller, L., Khodja, H., Kilcoyne, A., Kissel, J., Krot, A., Langenhorst, F., Lanzirotti, A., Le, L., Leshin, L., Leitner, J., Lemelle, L., Leroux, H., Liu, M.-C., Luening, K., Lyon, I., MacPherson, G., Marcus, M., Marhas, K., Marty, B., Matrajt, G., McKeegan, K., Meibom, A., Mennella, V., Messenger, K., Messenger, S., Mikouchi, T., Mostefaoui, S., Nakamura, T., Nakano, T., Newville, M., Nittler, L., Ohnishi, I., Ohsumi, K., Okudaira, K., Papanastassiou, D., Palma, R., Palumbo, M., Pepin, R., Perkins, D., Perronnet, M., Pianetta, P., Rao, W., Rietmeijer, F., Robert, F., Rost, D., Rotundi, A., Ryan, R., Sandford, S., Schwanck, C., See, T., Schlutter, D., Sheffield-Parker, J., Simionovici, A., Simon, S., Sitnitsky, I., Snead, C., Spencer, M., Stadermann, F., Steele, A., Stephan, T., Stroud, R., Susini, J., Sutton, S., Suzuki, Y., Taheri, M., Taylor, S., Teslich, N., Tomeoka, K., Tomioka, N., Toppini, A., Trigo-Rodríguez, J., Troadec, D., Tsuchiyama, A., Tuzzolino, A., Tyliczszak, T., Uesugi, K., Velbel, M., Vellenga, J., Vicenzi, E., Vincze, L., Warren, J., Weber, I., Weisberg, M., Westphal, A., Wirick, S., Wooden, D., Wopenka, B., Wozniakiewicz, P., Wright, I., Yabuta, H., Yano, H., Young, E., Zare, R., Zega, T., Ziegler, K., Zimmerman, L., Zinner, E., Zolensky, M., 2006. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* 314, 1711–1716.
- Chyba, C., Sagan, C., 1992. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355, 125–132.
- Coradini, A., Capaccioni, F., Drossart, P., Arnold, G., Ammannito, E., Angrilli, F., Barucci, A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bianchini, G., Bibring, J., Blecka, M., Bockelée-Morvan, D., Capria, M., Carlson, R., Carsenty, U., Cerroni, P., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Desanctis, M., Encenaz, E., Erard, S., Federico, C., Filacchione, G., Fink, U., Fonti, S., Formisano, V., Ip, W., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., McCord, T., Mennella, V., Mottola, S., Neukum, G., Palumbo, P., Piccioni, G., Rauer, H., Saggini, B., Schmitt, B., Tiphene, D., Tozzi, G., 2007. Virtis: an imaging spectrometer for the Rosetta Mission. *Space Science Reviews* 128, 529–559.
- Cottin, H., Bénéilan, Y., Gazeau, M.-C., Raulin, F., 2004. Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grains: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus* 167, 397–416.
- Cottin, H., Fray, N., 2008. Distributed sources in comets. *Space Science Reviews* 138, 179–197.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T.Y., Hanner, M.S., Altieri, B., Keller, H.U., Lellouch, E., 1997. The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1)

- observed with the infrared space observatory at 2.9 astronomical units from the Sun. *Science* 275, 1904–1907.
- D'Hendecourt, L., Allamandola, L.J., 1986. Time dependant chemistry in dense molecular cloud. III. Infrared band cross section of molecules in the solid state in 10 K. *Astronomy and Astrophysics Supplement* 64, 453–467.
- Delsemme, A.H., 1999. The deuterium enrichment observed in recent comets is consistent with the cometary origin of seawater. *Physica Status Solidi* 47, 125–131.
- Elsila, J.E., Glavin, D.P., Dworkin, J.P., 2009. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 44, 1323–1330.
- Feldman, P.D., Cochran, A.L., Combi, M.R., 2004. Spectroscopic investigation of fragment species in the coma. In: Festou, M.C., Keller, H.U., Weaver, H.A. (Eds.), *Comets II*. The University of Arizona Press, Tucson, USA, pp. 425–447.
- Fomenkova, M., Chang, S., Mukhin, L.M., 1994. Carbonaceous components in the comet Halley dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4503–4512.
- Fray, N., Bénéilan, Y., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Cottin, H., Crovisier, J., Gazeau, M.-C., 2006. Heliocentric evolution of the degradation of polyoxymethylene: application to the origin of the formaldehyde (H_2CO) extended source in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Icarus* 184, 239–254.
- Gerakines, P.A., Schutte, W.A., Greenberg, J.M., Van Dishoeck, E.F., 1995. The infrared band strengths of H_2O , CO and CO_2 in laboratory simulations of astrophysical ice mixture. *Astronomy & Astrophysics* 296, 810–818.
- Glassmeier, K.-H., Boehnhardt, H., Koschny, D., Kührt, E., Richter, I., 2007. The Rosetta mission: flying towards the origin of the solar system. *Space Science Reviews* 128, 1–21.
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Roll, R., Szopa, C., Raulin, F., Sternberg, R., Israel, G., Meierhenrich, U., Thiemann, W., Muñoz-Caro, G., 2007. COSAC, the cometary sampling and composition experiment on philae. *Space Science Reviews* 128, 257–280.
- Hagen, W., Allamandola, L.J., Greenberg, J.M., 1979. Interstellar molecule formation in grains mantles: the laboratory analog experiments, results and implication. *Astrophysics and Space Science* 65, 215–240.
- Hill, R., 2001. Primary ion beam systems. In: Vickerman, J.C., Briggs, D. (Eds.), *TOF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. IM Publications & Surface Spectra Limited, pp. 95–113.
- Hu, Q., Noll, R.J., Li, H., Makarov, A., Hardman, M., Graham Cooks, R., 2005. The orbitrap: a new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry* 40, 430–443.
- Hudson, R.L., Moore, M.H., 1995. Far-IR spectral changes accompanying proton irradiation of solids of astrochemical interest. *Radiation Physics and Chemistry* 45, 779–789.
- Huebner, W.F., 1987. First polymer in space identified in comet Halley. *Science* 237, 628–630.
- Irvine, W.M., Lunine, J.I., 2004. The cycle of matter in our galaxy: from clouds to comets. In: Festou, M.C., Keller, H.U., Weaver, H.A. (Eds.), *Comets II*. University of Arizona Press, Tucson, USA, pp. 25–31.
- Jessberger, E.K., Cristoforidis, A., Kissel, J., 1988. Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature* 332, 691–695.
- Kawamura, H., Kumar, V., Sun, Q., Kawazoe, Y., 2003. Cyclic and linear polymeric structures of Al_nH_{3n} ($n=3-7$) molecules. *Physical Review A* 67, 063205. id.
- Kissel, J., Altwegg, K., Clark, B.C., Colangeli, L., Cottin, H., Czerniowski, S., Eibl, J., Engrand, C., Fehring, H.M., Feuerbacher, B., Fomenkova, M., Glasmachers, A., Greenberg, J.M., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Hilchenbach, M., von Hoerner, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Parigger, P., Raulin, F., Rüdenauer, F., Rynö, J., Schmid, E.R., Schulz, R., Silén, J., Steiger, W., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Utterback, N.G., Varmuza, K., Wanczek, K.P., Werther, W., Zschege, H., 2007. Cosima: high resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometer for the analysis of cometary dust particles onboard Rosetta. *Space Science Reviews* 128, 823–867.
- Kissel, J., Brownlee, D.E., Buchler, K., Clark, B.C., Fechtig, H., Grün, E., Hornung, K., Igenbergs, E.B., Jessberger, E.K., Krueger, F.R., Kucera, H., McDonnell, J.A.M., Morfill, G.M., Rahe, J., Schwehm, G.H., Sekanina, Z., Utterback, N.G., Volk, H.J., Zook, H.A., 1986a. Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature* 321, 336–337.
- Kissel, J., Krueger, F.R., Silen, J., Clark, B.C., 2004. The cometary and interstellar dust analyser at comet 81P/Wild2. *Science* 304, 1774–1776.
- Kissel, J., Sagdeev, R.Z., Bertaux, J.L., Angarov, V.N., Audouze, J., Blamont, J.E., Buchler, K., Evlanov, E.N., Fechtig, H., Fomenkova, M.N., von Hoerner, H., Inogamov, N.A., Khromov, V.N., Knabe, W., Krueger, F.R., Langevin, Y., Leonasv, B., Levasseur-Regourd, A.C., Managadze, G.G., Podkolzin, S.N., Shapiro, V.D., Tabaldyev, S.R., Zubkov, B.V., 1986b. Composition of comet Halley dust particles from VEGA observations. *Nature* 321, 280–282.
- Krueger, F.R., Kissel, J., 1987. The chemical composition of the dust of comet P/Halley as measured by PUMA on board VEGA-1. *Naturwissenschaften* 74, 312–316.
- Langevin, Y., Kissel, J., Bertaux, J.L., Chassefière, E., 1987. First statistical analysis of 5000 mass spectra of cometary grains obtain by PUMA 1 (Vega 1) and PIA (Giotto) impact ionization mass spectrometers in the compressed modes. *Astronomy and Astrophysics* 187, 761–766.
- Lawler, M.E., Brownlee, D.E., Temple, S., Wheelock, M.M., 1989. Iron, magnesium, and silicon in dust from comet Halley. *Icarus* 80, 225–242.
- Mitchell, D.L., Lin, R.P., Carlson, C.W., Korth, A., Rème, H., Mendis, D.A., 1992. The origin of complex organic ions in the coma of comet Halley. *Icarus* 98, 125–133.
- Oro, J., 1961. Comets and formation of biochemical compounds on the primitive Earth. *Nature* 190, 389–390.
- Oro, J., Lazzcano, A., Ehrenfreund, P., 2006. In: Thomas, P.J., Hicks, R.D., Chyba, C.F., McKay, C.P. (Eds.), *Comets and the Origin and Evolution of Life*, 2nd edn. Springer, pp. 1–18.
- Pchelintsev, V.V., Sokolov, A.Y., Zaikov, G.E., 1988. Kinetic principles and mechanisms of hydrolytic degradation of mono- and polyacetals – A review. *Polymer Degradation and Stability* 21, 285–310.
- Plonka, A., 2001. Dispersive kinetics. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C: Physical Chemistry* 97, 91–147.
- Plonka, A., Paszkiewicz, A., 1992. Kinetics in dynamically disorder systems: time scale dependence of reaction patterns in condensed media. *Journal of Chemical Physics* 96, 1128–1133.
- Plonka, A., Paszkiewicz, A., 1996. Phenomenological interpretation of kinetics with time dependent specific reaction rates. *Chemical Physics* 212, 1–8.
- Sandford, S.A., Aleon, J., Alexander, C.M.O.D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Brucato, J.R., Burchell, M.J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S.J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J.P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G.J., Franchi, I.A., Fries, M., Gilles, M.K., Glavin, D.P., Gounelle, M., Grosse, F., Jacobsen, C., Keller, L.P., Kilcoyne, A.L.D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Papanastassiou, D.A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stadermann, F.J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tyliszczak, T., Westphal, A.J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R.N., Zolensky, M.E., 2006. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science* 314, 1720–1724.
- Sandford, S.A., Bajt, S., Clemett, S.J., Cody, G.D., Cooper, G., Degregorio, B.T., de Vera, V., Dworkin, J.P., Elsil, J.E., Flynn, G.J., Glavin, D.P., Lanzirrotti, A., Limerio, T., Martin, M.P., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stephan, T., Westphal, A., Wirick, S., Zare, R.N., Zolensky, M.E., 2010. Assessment and control of organic and other contaminants associated with the Stardust sample return from comet 81P/Wild 2. *Meteoritics & Planetary Science* 45, 406–433.
- Schutte, W., Allamandola, L., Sandford, S., 1993a. Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. *Science* 259, 1143–1145.
- Schutte, W.A., Allamandola, L.J., Sandford, S.A., 1993b. An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus* 104, 118–137.
- Siebrand, W., Wildman, T.A., 1986. Dispersive kinetics: a structural approach to nonexponential processes in disordered media. *Accounts of Chemical Research* 19, 238–243.
- Tadokoro, H., Kobayashi, M., Kawaguchi, Y., Kobayashi, A., Murahashi, S., 1963. Normal vibration of the polymer molecules of helical configuration. III. Polyoxymethylene and polyoxymethylene- d_2 . *Journal of Chemical Physics* 38, 703–721.
- Terlemezyan, L., Mihailov, M., Schmidt, P., Schneider, B., 1978. Conformational changes of poly(oxyethylene) induced by pressure and mechanical treatment. *Makromolekulare Chemie* 179, 807–813.
- The Static SIMS Library, 2006. In: Vickerman, J.C., Briggs, D., Henderson, A. (Eds.), *Surface Spectra*, 4. Manchester, UK.
- Vinogradoff, V., Duvenay, F., Danger, G., Theulé, P., Chiavassa, T., 2011. New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *Astronomy and Astrophysics* 530. id.A128.
- Walker, J., 1964. *Formaldehyde*, 3rd edn. Reinhold, New York.
- Wright, I.P., Barber, S.J., Morgan, G.H., Morse, A.D., Sheridan, S., Andrews, D.J., Maynard, J., Yau, D., Evans, S.T., Leese, M.R., Zarnecki, J.C., Kent, B.J., Waltham, N.R., Whalley, M.S., Heys, S., Drummond, D.L., Edson, R.L., Sawyer, E.C., Turner, R.F., Pillinger, C.T., 2007. Ptolemy an instrument to measure stable isotopic ratios of key volatiles on a cometary nucleus. *Space Science Reviews* 128, 363–381.
- Zimmermann, H., Behnisch, J., 1982. Thermogravimetric investigations on the kinetics of thermal degradation of polyoxymethylenes. *Thermochimica Acta* 59, 1–8.
- Zolensky, M.E., Zega, T.J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A.J., Weisberg, M.K., Weber, I., Warren, J.L., Velbel, M.A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppani, A., Tomioka, N., Tomeoka, K., Teslich, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., Stadermann, F.J., Snead, C.J., Simon, S.B., Simionovici, A., See, T.H., Robert, F., Rietmeijer, F.J.M., Rao, W., Perronnet, M.C., Papanastassiou, D.A., Okudaira, K., Ohsumi, K., Ohnishi, I., Nakamura-Messenger, K., Nakamura, T., Mostefaoui, S., Mikouchi, T., Meibom, A., Matrajt, G., Marcus, M.A., Leroux, H., Lemelle, L., Le, L., Lanzirrotti, A., Langenhorst, F., Krot, A.N., Keller, L.P., Kearsley, A.T., Joswiak, D., Jacob, D., Ishii, H., Harvey, R., Hagiya, K., Grossman, J.N., Grossman, J.N., Graham, G.A., Gounelle, M., Gillet, P., Genge, M.J., Flynn, G., Ferroir, T., Fallon, S., Ebel, D.S., Dai, Z.R., Cordier, P., Clark, B., Chi, M., Butterworth, A.L., Brownlee, D.E., Bridges, J.C., Brennan, S., Brearley, A., Bradley, J.P., Bleuet, P., Bland, P.A., Bastien, R., 2006. Mineralogy and petrology of comet 81P/Wild 2 nucleus samples. *Science* 314, 1735–1739.